

الجمعية الكيميائية السورية

طرق فصل الأحماض الدسمة وأسترتها

زيت الجفت نموذجاً

قام بالبحث

طارق إسماعيل كاخيا

ملخص البحث

يعتبر زيت الجفت أحد المخلفات الهامة الناتجة عن تفل الزيتون الناتج عن عصر ثمار الزيتون . إذ أن التفل يحوي على نسبة تتراوح ما بين 4 - 10 % من الزيت حسب طريقة العصر . ويتم استخلاص هذا الزيت من التفل بالمذيبات العضوية التي من أهمها الهكسان النظامي أو النفثا الخفيفة أو ثلاثي كلور الإيثيلين أو رابع كلور الكربون , ونظراً لطبيعة التفل وطرق تداوله وتخزينه فإن نسبة الأحماض الحرة في زيتته ترتفع تدريجياً من 10 % في بداية موسم الاستخلاص إلى حوالي 60 % في نهاية الموسم . الأمر الذي يحدّ من استخدامه في كثير من الصناعات , ولا يوجد له الآن في سورية استخداماً إلا لتصنيع الصابون البلدي وصابون الغار .

ولما كانت عملية تشكيل الأحماض الدسمة في الزيت هي أساساً عملية حلمهة نتيجة التخزين والرطوبة والحرارة , وإن هذه العملية عكسية , فقد اتجه التفكير إلى القيام بدراستين :

- 1 - دراسة إنتاج الأحماض الدسمة من هذا الزيت .
 - 2 - دراسة تحويل الأحماض الدسمة إلى الغليسريد بالتفاعل العكسي مع الجليسرين .
- وتتضمن دراستنا الأمور التالية :**

- 1 - استعراض شامل للمواد الدسمة النباتية والحيوانية موضحين تركيبها وكيفية الحصول عليها .
- 2 - دراسة الأحماض الدسمة والحصول عليها عن طريق حلمهة المواد الدسمة بالطرق المختلفة موضحين : خواصها الفيزيائية والكيميائية واستخداماتها العامة .
- 3- الغليسرين كأحد منتجات عملية الحلمهة وخواصه الفيزيائية والكيميائية .
- 4- زيت الزيتون - تركيبه والحصول عليه - مواصفاته - طرق تكريره .
- 5- استعراض للمخلفات الناتجة من عملية استحصال زيت الزيتون موضحين كذلك :
 - أ- نوعها وتركيبها .
 - ب- التفاعلات التي تتم عليها .
 - ج- الطرق الصحيحة لتخزينها وتداولها .
- 6 - طرق الحصول على زيت الجفت باستخدام المذيبات العضوية وتركيب الزيت الناتج .
- 7 - عملية الأسترة لزيت الجفت موضحين آلية الأسترة والوسائط المستخدمة وظروف التفاعل .
- 8 - إجراء تجارب مخبرية لتحديد أنسب ظروف الأسترة لزيت الجفت من حيث :
 - أ - كمية الغليسرين المستخدمة .
 - ب - درجة الحرارة .
 - ج - الضغط .
 - د - الوسيط المستخدم ونسبته .
 وذلك بغية الحصول على أكبر مردود للتفاعل , وأقل حموضة حرة .
- 9 - إجراء تجارب على مستوى صناعي بناء على النتائج المخبرية , ثم تكرير الزيت المؤسّر الناتج , موضحين المعدات المطلوبة (المستعملة) , والظروف التكنولوجية لهذه التجارب .

المواد الدسمة

هي الشحوم والدهون والزيوت التي تنتشر في عالمي النبات والحيوان وتقسّم إلى قسمين :

1 - المواد الدسمة الحيوانية :

وهي مواد ذات منشأ حيواني بعضها شحمي وبعضها دهني وبعضها زيتي وذلك اعتماداً على درجات انصهارها . حيث أن الشحوم هي المواد الدسمة الصلبة في درجات الحرارة العادية بينما الزيوت هي المواد السائلة في درجة الحرارة نفسها . وتأخذ الدهون حالة وسطى بين الشحوم والزيوت . وتخزن الدهون والشحوم على صورة مواد غذائية في الأنسجة الحيوانية المختلفة فتعمل كمادة عازلة للحرارة وكذلك كمخزن تستمد منه الطاقة اللازمة لمختلف العمليات الحيوية .

2 - المواد الدسمة النباتية :

وهي مواد ذات منشأ نباتي . وأغلبها يوجد على شكل زيوت كالتالي تستخرج من حبوب وثمار النباتات الزيتية مثل زيت الزيتون وزيت القطن وزيت الصويا وزيت دوار الشمس وزيت السمسم وزيت الخروع وغيرها . وتوجد الزيوت على صورة مواد ادخارية مختزنة يستمد منها النبات الطاقة لوقت الحاجة وبالتالي تسمى مواد ادخارية . ويلاحظ أن الزيوت توجد في جميع أجزاء النباتات بما في ذلك الساق والأوراق والجذور والزهور والثمار ولو أن الثمار والبذور تحتوي عادة على نسبة مرتفعة من المواد الدسمة .

التركيب الكيميائي للمواد الدسمة :

المواد الدسمة هي إستيرات الجليسرين مع الأحماض الدسمة . ويُطلق عليها اسم جليسيريدات « Glycerides » . يحتوي زيت الزيتون على نسبة عالية من الأولين فيكسبه صفة السيولة , إلى جانب نسب من البالمتين والإستيارين . وتحتوي الزيوت والدهون على نسب مختلفة من الجليسيريدات ابتداءً بالبيوترين وانتهاءً بالإستيارين . بالإضافة إلى ذلك فإنها تحتوي على أحماض حرة وبعض المكونات الأخرى بنسب ضئيلة .
ويتكون جزيء المادة الدسمة من اتحاد ثلاث جزيئات من الحامض الدهني مع جزيئة الجليسرين ويتكون الماء نتيجة لهذا التفاعل .

وعلى هذا فإن جزيء المادة الدسمة عند تحلله مائياً بفعل الأحماض أو الأنزيمات يؤدي إلى انفرد عدد كبير من الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة إلى جانب الجليسرين .

الأحماض الدسمة :

يبلغ وزن جذر الجليسرين المرتبط في جزيء ثلاثي الجليسرید / 41 / ويختلف وزن الجزء الباقي من الجزيء من الأحماض الدهنية باختلاف الزيوت فيتراوح ما بين / 600 إلى 1000 / أي تبلغ نسبة وزن الأحماض الدهنية في الجليسرید حوالي 96 % من الوزن الجزيئي للجليسرید . ونظراً لأن الأحماض الدهنية هي الجزء النشط بجانب أنها تكون معظم وزن الجليسرید فإنها تؤثر على صفات الجليسيريدات وخاصة الفيزيائية منها . ولذا يمكن فهم خواص الدهون والزيوت من دراسة الأحماض الدهنية الموجودة التي تدخل في تركيبها .

وتوجد الأحماض الدسمة الحرة بنسب كبيرة أو صغيرة مع جميع الدهون والزيوت . فزيت الزيتون الجيد لا تزيد نسبة الأحماض الحرة فيه عن (1 %) , بينما زيت الزيتون الجفت - (موضوع دراستنا) - نسبة الأحماض الحرة فيه تصل إلى 10 % في بداية موسم الاستخلاص , وإلى 60 % في نهاية موسم الاستخلاص , وتشكل الأحماض الحرة إما بتأثير الخمائر (الأنزيمات) الطبيعية أو الأحماض على الدهن أو الزيت .
الأحماض الدهنية الموجودة في الطبيعة تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون وتختلف هذه الأحماض عن بعضها في عدد ذرات الكربون في سلسلتها وفي عدد مواقع الروابط المضاعفة بينها . ويُقاس مقدار عدم التشبع للدهن أو لخليط من الأحماض الدهنية بواسطة الرقم اليودي Iodine value كما يقدر متوسط الوزن الجزيئي بواسطة اختبار رقم التصين Soapunification value .

وتقسّم الأحماض الدهنية إلى ستة مجموعات :

1 - الأحماض الدهنية المشبعة :

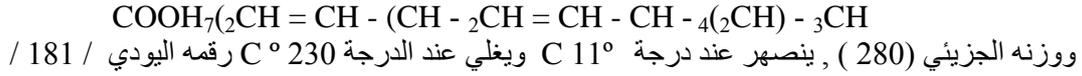
أو مجموعة حمض البيوتيريك وهو أول حمض في سلسلة هذه المجموعة . أو مجموعة حمض الستياريك أو مجموعة حمض النخيل لأنهما أهم أفراد هذه المجموعة .

2 - مجموعة حمض الأولينيك أو الأحماض ذات الروابط الزوجية الواحدة :

وتمتاز هذه المجموعة والمجموعات التي تليها عن المجموعة الأولى (مجموعة حمض الستياريك) بأن أغلبها سائل في الدرجة العادية من الحرارة وتتحد بالإضافة مع البروم و اليود كما يمكنها أن تصيف الهيدروجين متحولة إلى أحماض صلبة حيث تشبع الروابط الزوجية فيها .

3 - الأحماض ذات الرابطين الزوجيتين أو مجموعة حمض اللينوليك :

يعتبر حمض اللينوليك من أهم أفراد هذه المجموعة والذي يوجد في زيت بذر الكتان وبعض المواد الدسمة النباتية والحيوانية . وصيغته :



4 - مجموعة حمض اللينولينيك أو الأحماض الدهنية ذات الثلاث روابط زوجية :

أهم أفرادها حمض اللينولينيك وصيغته :



ووزنه الجزيئي / 278 / . وهو أهم مكونات زيت بذر الكتان . وتتصف مجموعة هذا الحمض بأنها أحماض جفوفة , ولها قابلية عظمى لإضافة الهالوجينات وتتأكسد بسهولة كبيرة بتأثير العوامل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم القلوية وتحولة إلى الأحماض الهيدروكسيلية المقابلة .

5 - مجموعة الأحماض الدهنية ذات الأربع أو الخمس روابط زوجية ومن أهمها :

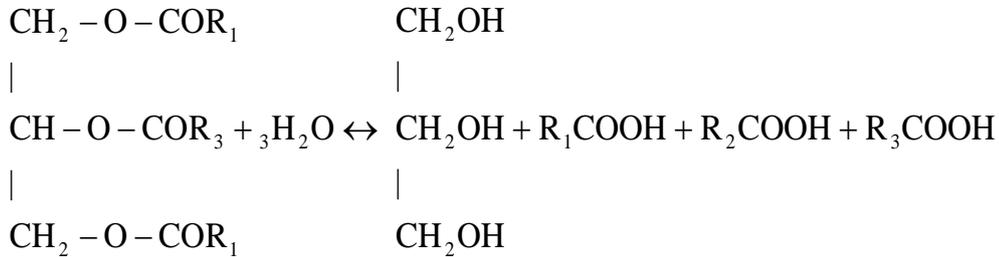
حمض Arachidonic ، وحمض Glupanodonic .

6 - مجموعة الأحماض الهيدروكسيلية :

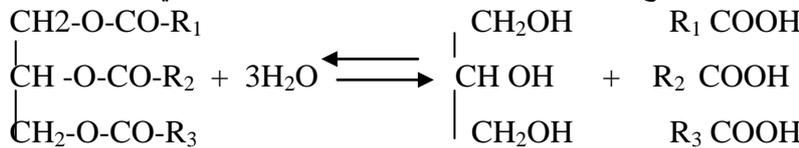
من أهمها حمض Ricinoleic . وهو من أهم مكونات زيت الخروع . وبما أنها أحماض هيدروكسيلية لذلك فإنه سلفنتها بسهولة مشكلة ما يسمى زيت أحمر تركي . كما تتحد بسهولة مع ذرتين بروم أو ذرتين يود وتذوب في الكحول والإثير ولكنها لا تذوب في الزيوت البترولية .

طرق تصنيع الأحماض الدسمة من حلمة المواد الدسمة الطبيعية :

تعرف الحلمة للمواد الدسمة بأنها إجراء تكسيرها وفصمها بواسطة الماء لتشكيل الأحماض الدسمة والجليسرين وذلك حسب المعادلة :



ويتم حلمة (فصم) المواد الدسمة لإنتاج الأحماض والجليسرين بأن واحد , وتعتبر المواد الدسمة الرخيصة الثمن مثل زيت النخيل والشحوم الحيوانية من أهم مصادر المواد الدسمة المستخدمة لإنتاج الأحماض الدسمة والجليسرين والجليسيريدات الأحادية والثنائية , كما يمكن تحرير الأحماض الدسمة من حثالة الزيت الناتجة عن تكرير الزيوت النباتية الصالحة للطعام . تتحلل المواد الدسمة عند تلامسها مع الماء وضمن شروط ملائمة حسب التفاعل التالي :

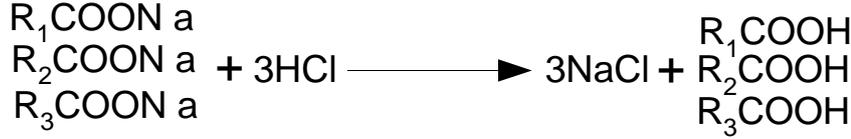


تزداد سرعة تفاعل الحلمة بازدياد درجة الحرارة والضغط ووجود الوسيط المناسب وبإزالة الماء الغليسيريني (الماء الحلو) من وسط الحلمة , ويمكن حلمة المواد الدسمة بعدة طرق ويعتمد اختيار أحد هذه الطرق على نوعية المواد الدسمة الأولية وكميتها ودرجة النقاوة المطلوبة للمنتجات النهائية .

ويمكننا أن نميز ستة أنواع من تفاعلات الحلمة تبعاً لعامل الحلمة المستخدم . علماً بأن هذه الطرق الستة يمكن أن تتم بشكل متقطع أو بشكل مستمر .

1 - الحلمة القلوية : Alkaline hydrolysis

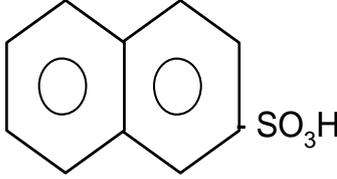
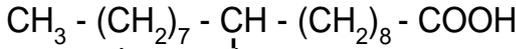
وذلك بتصيبين المواد الدسمة بمحلول ماءات الصوديوم لنحصل على الصابون والماء الغليسيريني ، يفصل الصابون الناتج ويضاف إليه محلول حمض لا عضوي فتتحلل الأحماض الدسمة وتتجمع على السطح . والتفاعل التالي يعبر عن تفاعل الحلمة :



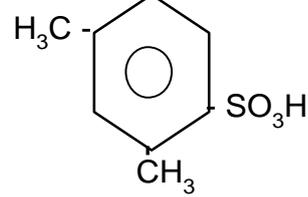
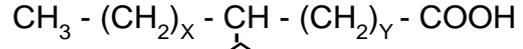
تعتبر هذه الطريقة من الطرق القديمة والمكلفة وينتج عنها أحماض دسمة وجليسرين ذات مواصفات غير جيدة .

2 - الحلمة بطريقة توتشيل (Twitchell hydrolysis):

وسيط توتشيل هو المشتق السلفوني لمشتقات البنزول أو النفثالين مع حمض الكبريت .



المشتق النفثاليني لحمض



المشتق البنزولي لحمض السلفونيك

لقد تم استخدام حمض الكبريت بشكل شائع مع الوسيط لتخفيض انحلالية الوسيط في الطور المائي وزيادة انحلاليته في الطور الدسم حيث تحدث الحلمة بالوساطة الحمضية . وقد تبين عند دراسة توزيع الوسيط بين الزيت والماء أن درجة الحلمة تتعلق نسبياً بكمية الوسيط المنحلة في طور الدسم . ويعد ملح سلفونات الصوديوم القلوية من أفضل وسائل الحلمة . لطريقة توتشيل ميزة احتياجها لمعدات بسيطة وغير مكلفة وتتم عملية الحلمة بإدخال المادة الدسمة وكمية من الماء تقدر بحوالي 20% من وزن الدسم مع وسيط توتشيل (1% أحد مشتقات حمض السلفونيك + 0.5% حمض الكبريت) إلى وعاء التفاعل ويتم غلي المزيج بواسطة البخار المباشر لمدة تتراوح بين (16 - 20) ساعة ويحافظ على درجة الحرارة أثناء الحلمة بين (100-105)°م وتتم العملية تحت الضغط الجوي العادي . وفي نهاية التفاعل تضاف كمية معينة من كربونات الباريوم أو الكالسيوم للتخلص من حمض الكبريت الموجود في الوسط المائي الغليسيريني وتطفو الأحماض الدسمة على السطح ويتم جمعها .

تصل نسبة الفصم في هذه الطريقة إلى 95% وتعتبر هذه الطريقة قديمة جداً وتحتاج إلى وقت طويل للتفاعل وهي ذات استهلاك مرتفع من البخار كما أن نوعية الأحماض الدسمة الناتجة رديئة نوعاً ما وتركيز الغليسرين الناتج من الماء المحلى منخفض وهو بحدود (10 - 14) % .

3 / الحلمة الحمضية (Acid hydrolysis) :

تطبق هذه الطريقة فقط على المواد الدسمة ذات النوعية الرديئة والسعر المنخفض ، حيث تخلط المادة مع الكمية المناسبة من الماء مع كمية من حمض الكبريت المركز التجاري تتراوح بين (5 - 6) % من وزن المادة الدسمة ثم يسخن المزيج بإدخال البخار الجاف إلى وسط الحلمة والذي يعمل كمحرك ميكانيكي لمزج مواد التفاعل ويحافظ على درجة الحرارة أثناء العمل بين (100 - 120) °م ويستمر العمل حتى نحصل على حلمة كاملة تقريباً ويتراوح الزمن اللازم بين (8 - 12) ساعة .

4 - الحلمة بالإنزيمات (Enzymic hydrolysis) :

تعتبر هذه الطريقة من الطرق القديمة وهي تعتمد على استخدام الأنزيمات الطبيعية كإنزيم الليباز الذي يوجد في الكثير من البذور الزيتية كبنور الخروع والصويا .

ندخل الماء والدسم على جهاز الحلمة بنسبة 50% تقريباً لكل منهما ويضاف إنزيم الليباز إلى وسط التخمر كما تضاف بعض المواد المساعدة لعمل الأنزيمات ، ويتم تحريك المزيج بواسطة الهواء الذي يعمل على مساعدة عمل الإنزيم ومحرك أثناء الحلمة ، تتم عملية الحلمة عند الدرجة العادية من الحرارة (20 - 30) °م وهي تحتاج لفترة طويلة نسبياً (36 - 48 ساعة) فتقوم الأنزيمات بفصم المواد الدسمة إلى أحماض دسمة وجليسرين ، ويتم في نهاية العملية الحصول

على مستحلب يضاف إليه قليل من حمض الكبريت المركز لكسر الاستحلاب ، ثم يترك المزيج للترقيد من أجل تشكيل طبقتين في نهاية العملية . تتراوح نسبة الفصم بهذه الطريقة (90 – 95) % وتركيز الماء الحلو الناتج (15 - 17) % غليسرين والذي يحتوي على شوائب عديدة .

5 - الحلمة بالأوتوغلاف :

تعد طريقة الفصم بالأوتوغلاف من أقدم طرق فصم المواد الدسمة المطبقة على الصعيد التجاري . حيث يتم تطبيق ضغط يتراوح بين 10 – 12 كغ / م² ، تستخدم هذه الطريقة لفصم الشحانات ذات الجودة العالية من أجل إنتاج أحماض دسمة ذات تلون خفيف والتي لا تتطلب إجراء عملية تقطير ، كذلك تطبق من أجل فصل المواد الدسمة والزيوت الحساسة للحرارة والتي لا تتحمل درجة الحرارة العالية المستخدمة في الفصل المستمر عند الضغط المرتفع في العمليات ذات التيار المتعاكس ، كما أن الزمن الذي تستغرقه هذه العملية أقل من الزمن المطلوب في طريقة توتشيل .

أما الوسائط المستخدمة في هذه الطريقة هي : أكسيد الزنك أو المغنسيوم أو الكالسيوم ، حيث يفضل عالمياً استخدام أكسيد الزنك نظراً لأنه أكثر فعالية حيث يستخدم بنسبة (2 – 4) % وسطياً .

يصنع الأوتوغلاف على شكل اسطوانة طويلة يتراوح قطرها من (1 - 2) م وارتفاعها حوالي 10 م ، وهي مصنوعة من الفولاذ الصلب الغير قابل للصدأ والتآكل ، وتبطن هذه الأعمدة وتزود بأنابيب من أجل حقن البخار بينما لا توجد فيها خلطات ميكانيكية .

يعبأ الأوتوغلاف بالمادة الدسمة والوسيط وكمية من الماء معادلة لنحو (30 - 60) % من وزن الدسم ، ومن ثم يتم فتح البخار ضمن الكتلة الموجودة داخل الأوتوغلاف بعد ذلك يغلق الأوتوغلاف ويقوم البخار برفع الضغط الداخلي إلى الحد المطلوب . يتم حقن البخار من أسفل الأوتوغلاف حيث يؤدي ذلك إلى تكاثف البخار ضمن الخزان كما يجب المحافظة على تدفق ملائم للبخار الذي يؤمن تخليطاً جيداً للكتلة داخل الأوتوغلاف وخلال (6 – 8) ساعة يتم فصل 95 % أو أكثر من المواد الدسمة . بعد الحصول على درجة الفصل المطلوبة يتم سحب المحتوى إلى خزان الترقيد حيث يتم سحب الأحماض الدسمة الحرة المفصولة عن السائل (الماء والغليسرين) لتعامل فيما بعد بحمض الكبريت من أجل تفكيك المواد المتصينة التي يشكلها الوسيط ، بعد ذلك يتم غسلها من جديد لإزالة آثار الحمض المعدني .

كذلك تم إجراء عملية الفصم بالأوتوغلاف باستخدام وسيط توتشيل عند درجات حرارة مختلفة بوجود الكلس وأكسيد الزنك أو غيره إلا أن ارتفاع درجة الأحماض هنا يجعل من الضروري تنظيف المفاعل حسب المواد التي تدخل بتصنيع الأوتوغلاف الأمر الذي يجعل هذه الطريقة أقل تطبيقاً .

تعتبر تكلفة الوسيط وإزالته من نواتج التفاعل من مساوئ هذه الطريقة أما فوائدها فهي زمن قصير نسبياً ، كما أن نوعية الأحماض الدسمة الناتجة جيدة ونوعية الغليسرول الناتج جيد أيضاً .

6 - الحلمة المستمرة بالتيار المتعاكس

تعد هذه الطريقة الأكثر فعالية من بين طرق الحلمة المطبقة حالياً ، تعتبر دون شك الطريقة الأرخص لإنتاج ضخم من الأحماض الدسمة المشبعة وغير المشبعة التي يقل رقمها اليودي عن 120 . تسمح درجات الحرارة المرتفعة والضغط العالي بتخفيض زمن التفاعل كما يتيح التدفق المتعاكس للزيت والماء إعطاء درجات فصل عالية .

هذا النظام هو عبارة عن برج قطره (1-1.5) م وارتفاعه حوالي 20 م مصنوع من الفولاذ الصلب الغير قابل للصدأ والتآكل وذلك كي يتحمل الضغوط العالية أعلى من (50) ضغط جوي ، كما يعزل البرج بشكل جيد ، ويتم إدخال الدسم إلى البرج بواسطة مضخة ذات ضغط عالي حيث يصطدم الدسم بحلقة متوضعة على ارتفاع (1) م من قعر البرج مما يؤدي إلى ترويض الدسم في حين يتم إدخال الماء من قمة البرج بنسبة (40 – 50) % من وزن الدسم .

ترتفع المادة الدسمة عبر قسم جمع السائل (الغليسرول - الماء) الساخن في قعر البرج مارة خلال السطح البيئي للزيت والماء في الطور المستمر حتى تصل إلى طبقة الزيت حيث تحدث عملية الحلمة ويؤدي الحقن المباشر للبخار إلى رفع درجة الحرارة إلى (260) °م ويتم المحافظة على الضغط .

تميز هذه الطريقة للحلمة بأنها تقوم بفصل الدسم والزيت بفعالية أكبر من العمليات الأخرى وتعطي درجات فصل عالية خلال زمن تفاعل يصل إلى (2 – 3) ساعة فقط كما أنها تنتج أحماض دسمة منخفضة التلون ، كل هذا يعود إلى انتقال الحرارة الفعال داخل البرج الأمر الذي يخفض من استهلاك البخار . أما الاعتراض الأساسي على هذه العملية هو ارتفاع الكلفة الإنشائية لمعداتنا .

ص بنسب الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة الموجودة في عدد من الزيوت وبعض صفاتها الفيزيائية

نواة النخيل	غار	شحم	قطن	زيتون	بيرين	نخيل	أولين النخيل	ستايرين النخيل	دوار الشمس	ذرة	لفت	صويا
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	24	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	-
15	1	3	1	-	-	1	1	1	1	1	1	-
8	20	29	22	14	10	44	38	60	7	10	2	7
2	1	21	3	3	7	4	4	6	6	4	3	4
-	-	3	1	1	2	-	-	-	1	1	2	1
14	32	41	19	68	55	40	44	25	40	37	16	28
2	21	2	53	13	25	9	11	7	45	46	13	52
1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	9	8
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
نواة النخيل	غار	شحم	قطن	زيتون	بيرين	نخيل	أولين النخيل	ستايرين النخيل	دوار الشمس	ذرة	لفت	صويا
27-20	18-16	46-40	34-30	26-16	27-17	46-20	26-20	54-51	20-16	20-14	15-12	24-20
18	70	42	106	84	86	51	59	36	131	130	103	133
250	206	197	194	192	193	200	198	202	191	192	195	192

الخواص الكيميائية للأحماض الدسمة وتطبيقاتها

يمكن تمييز ثلاث أنواع من تفاعلات الأحماض الدسمة تبعاً للموقع الذي يحدث فيه التفاعل :

- 1- تفاعلات تحدث في المجموعة الكربوكسيلية .
- 2- تفاعلات تحدث عند مجموعة الميثيلين النشطة لجزيء الحمض الدسم .
- 3- تفاعلات تحدث عند الرابطة الأوليفينية في الأحماض الغير مشبعة ومجموعتي الميثيلين المتجاورتين . فمن أجل حمض الأولينيك مثلاً فإن هذه المواضع يُدل عليها كما يلي :

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 -$ التركيب الهيدروكربوني غير المتفاعل	$-\text{CH} = \text{CH} -$ الرابطة الأوليفينية مجموعتي الميثيلين للرابطة الأوليفينية	$-(\text{CH}_2)_6 -$ التركيب الهيدروكربوني غير المتفاعل	$-\text{CH}_2 -$ مجموعة الميثيلين المجاورة لمجموعة الكربوكسيل	$-\text{COOH}$ مجموعة الكربوكسيل
--	---	--	--	--

للخواص الكيميائية للأحماض الدسمة أهمية بالغة فعن طريقها يمكن الحصول على بعض المشتقات النافعة . كما يمكن تلافي ما يحدث فيها من تحلل وتأكسد وتلف بسبب التخزين والتفاعل بينها وبين أكسجين الهواء ولعل أهم الخواص :

1 - إنتاج الصابون :

الصابون هو ملح الصوديوم للأحماض الدسمة مثل حمض الستيريك الأولينيك والبالمتيك وله الصيغة العامة : $\text{R} - \text{COONa}$. ويملك فعالية سطحية عالية .

إن اختيار المواد الدسمة له دور واضح في تحديد شكل ووظيفة المنتج النهائي , حيث يتكون الصابون التجاري عادة بشكل رئيسي من أملاح الأحماض الدسمة المشبعة والغير المشبعة , ويختلف تركيب الصابون المنتج من صانع لآخر . لذلك فحسب المواد والأحماض الدسمة المستخدمة تختلف درجات الصابون المنتج ليتراوح من الصابون الأبيض الشفاف إلى الصابون الأصفر البني المشوب , والصابون العادي الناتج قابل للانحلال في الماء , ويستخدم في الغسيل والتنظيف وتشكيل المستحلبات , بينما نجد أن الصابون المتضمن أملاح المعادن القلوية الترابية والمعادن الثقيلة للأحماض الدسمة لا ينحل عملياً في الماء ولكنه يملك قابلية الانحلال في المذيبات العضوية .

يعتبر حمض الستيريك ذو أهمية صناعية كبيرة في تحضير الصابون , أما أهم المعادن المستخدمة معه هي الألمنيوم _ الباريوم _ الكاديوم _ الكالسيوم _ الليثيوم _ المغنزيوم _ الرصاص _ التوتياء . أما الأحماض الأخرى مثل اللوريك _ البالمتيك _ الأولينيك تستخدم لإنتاج الصابون المعدني ذو الأهمية التجارية بوجود المعادن التالية (الكوبالت _ المغنزيوم _ النحاس) .

يستخدم صابون الكاديوم والباريوم لحمض اللوريك كمثبت لريزينات الكلوريد المتعددة الفينيل , وبالميتات الألمنيوم والتوتياء تتمتع بتطبيقات شائعة في التحكم بتماسك الدهانات , وصابون الكوبالت والمغنزيوم والرصاص لحمض اللينولينيك مفيدة كمجففات للدهانات .

وللصابون قدرة كبيرة على التطهير وخاصة إذا أضيفت إليه مواد مثل الفينولات وغيرها . وعند مكافحة الآفات الزراعية الضارة بواسطة رش النباتات غالباً ما يلزم تحضير مستحلبات ثابتة قادرة على تبليل سطح الأوراق المغطى بطبقة شمعية ولهذا الغرض يضاف الصابون وخاصة أوليات النحاس إلى هذه المستحلبات . وعلى هذا نجد أن الصابون لا يستخدم في الحياة اليومية فقط وإنما في الصناعة أيضاً . تعتمد خاصية التنظيف للصابون على خاصية التنشيط السطحي له , حيث إنه يقلل من التوتر السطحي للماء بشدة . يتكون الصابون من :

1- سلسلة هيدروكربونية طويلة لها خاصية هيدروفوبية أي تنفر من الماء .

2- مجموعة كربوكسيلية ذات خاصية هيدروفيلية أي تتجذب إلى الماء .

لذا عند المعالجة بالصابون تقع جزيئات الصابون بحيث تتجه أجزاءها الهيدروكربونية إلى داخل قطرات الدهن أما الكربوكسيلات الهيدروفيلية فتتجه إلى السطح فتتبلل هذه الجزيئات بالماء وتتكون قطرات ثابتة من مستحلب الدهن مع أجزاء الغبار المتعلقة به وبهذه الصورة تفصل بسهولة عن الملابس . وبالطبع فإن هذه الوصف لا يعطي إلا فكرة بسيطة عن ميكانيكية قدرة الصابون على التنظيف ولكنه يتيح لنا إمكانية معرفة طرق البحث عن بدائل الصابون أي المواد التي لها القدرة على التنظيف ولا تتطلب استخدام الخامات الغذائية (الدهون والزيوت) وليس لها عيوب الصابون (انخفاض قدرته على التنظيف في الماء المالح أو العسر) .

2 - إنتاج المنظف السائل :

المنظف السائل عبارة عن محلول صاف لصابون بوتاسيوم نقي أو مزيج من صابون صوديومي وبوتاسيوم (يعتمد ذلك على الوزن الجزيئي ودرجة إشباع الأحماض الدسمة الداخلة في تركيب الصابون) , وقد يحتوي هذا المحلول أو لا يحتوي على غليسرين وإيتانول , ويجب أن يكون معطراً بعطر مناسب وخالياً من كل المواد الغريبة .

ينبغي أن يرغى الصابون السائل بسهولة إذا ما ذلك بين اليدين وأن لا يترك أثراً كاوياً ضاراً على البشرة ، وكذلك أن لا يترك رائحة غير مقبولة بعد الاستعمال ، ويجب أن لا تقل نسبة الصابون الصافي في المحلول عن 20 % ولا تزيد نسبة القلوي الحر عن 0.05 % ولا تتجاوز نسبة الكلوريد مثل كلور البوتاسيوم عن 0.3 % أما الكبريتات فيجب أن لا يكون لها أثر فـر فـي المحـلـول عـلـى الإطـلاق .
يستخدم الصابون السائل بكثرة في المحلات العامة نظراً لأن كمية منه يستخدمها شخص واحد فقط كما يستعمل في تطهير الأدوات الجراحية وفي شؤون التدليك .

3 - صناعة صابون الحلاقة :

يصنع صابون الحلاقة من المواد الدسمة النقية والتي تحتوي على نسبة عالية جداً من حمض الستياريك ، ويتم تصبين المواد الدسمة المستخدمة باستعمال مزيج مناسب من مـاءات البوتاسيوم ومـاءات الصوديوم لإعطاء القوام المرهـمي للصابون . الأمر الذي يؤدي إلى إنتاج صابون أكثر نعومة وخواص رغوية أفضل .

4 - كريم الحلاقة الرغوي :

لا يعطى حمض الستياريك بشكل منفرد رغوة كافية لذلك يضاف إليه نسبة من الأحماض الدسمة لزيت جوز الهند حيث تكون نسبة المزج هي 75 % حمض ستياريك و 25 % حمض زيت جوز الهند عادة . ولإعطاء رغوة كثيفة وتماسكة في الماء الساخن والبارد تستخدم نسبة عالية من حمض الستياريك والشحم الحيواني ، وإذا كان المطلوب رغوة ثابتة وكثيفة جداً تستخدم زيوت تحوي كمية كبيرة من حمض البهنيك ($C_{22}H_{44}O_2$) مثل زيت البان ، كما يستخدم السوربيتول لهذا الغرض وكعامل استحلاب قوي .

5 - صناعة شحوم التزليق :

شحوم التزليق البسيط هو زيت مغلظ له قوام صلب إلى نصف صلب ، وهناك أنواع كثيرة من المواد المغلظة ولكن الصابون المعدني للأحماض الدسمة هي الأكثر استخداماً حيث أن 90 % من الشحومات هي من نوع الصابون المعدني ومتوسط الشحومات تحتوي على 15 % من هذا الصابون ، وطبيعة التثبيت للصابون في الشحومات الجاهزة تختلف كثيراً عن بعضها ويستخدم عادة الوصف بأنها مستحلبات أو غرويات أو محاليل حقيقية .
إن الطريقة المعروفة لصناعة الشحومات تتضمن أولاً تحضير الصابون المعدني المرغوب وثانياً تثبيته في الزيت المختار وثالثاً التثبيت الميكانيكي اللازم للحصول على القوام المطلوب .
تحضر الشحومات بتثبيت كامل لـ : (4 - 10) % وزناً من ستيرات الألمنيوم في الزيوت المعدنية ثم التسخين حتى يبدأ تكون الجل ثم استمرار التسخين حتى يكتمل تكوين الجل وبالتالي نحصل على محلول شفاف نبرده بشدة ثم نجري عملية تجانس للجل البارد .

6 - في الطبقات الواقية (الطلاء) :

تستهلك كميات كبيرة من الأحماض الدسمة في تصنيع الطبقات الواقية والزرخفية وذلك بتحويل الأحماض الدسمة هذه إلى ريزينات ألكيدية ، فالورنيش المستخدم كطلاء ينتج عن أسترة الأحماض الدسمة بالراتنجات وهذا الطلاء هو عبارة عن كحول متعدد ذو وزن جزيئي مرتفع مثل (ريزينات الإيبوكسي) .
إن الأحماض الدسمة الغير مشبعة (من مصدر نباتي) ذات أهمية كبيرة في صناعة الطبقات الواقية وكذلك الألكيدات الغير جافة المصنعة من أحماض دسمة غير مشبعة (من مصدر حيواني) .

7 - إنتاج الألكيدات :

تستخدم الألكيدات في صناعة الدهان الزيتي وبعض أنواع الورنيش وحبر المطابع الزيتي ، حيث تعتبر الألكيدات زيت الأساس في الدهان الزيتي ، حيث تمزج مع الأكاسيد الملونة والمواد الأخرى للحصول على مستحلب متجانس .
عند استخدام الزيوت في تصنيع الألكيدات فإنه من الضروري تحويل هذه الزيوت إلى أحادي غليسرين بالتحلل الكحولي للكحول المتعدد الوظيفة المائية ومن ثم يضاف الحمض ثنائي الكربوكسيل ويستمر التفاعل حتى نحصل على رقم حمضي منخفض ، والماء المتشكل أثناء عملية الأسترة يسمح له بالخروج ولكن هذه الطريقة تملك سيئة واحدة هو أن بخار الماء يمكن أن يحمل معه قسم من بلا ماء الفثاليك .
معظم المعدات المنشأة حديثاً لتشكل الألكيدات مصممة بحيث أن المذيب الإيزوتروبي يزيل الماء باستمرار أثناء التفاعل ، والمذيب يعاد تدويره إلى خليط التفاعل بعد تكثيفه ، وهذا النوع من المعدات يسمح بالتحكم بدرجة الحرارة بدقة وتقودنا إلى منتجات ذات لون جيد وثابت .

ولكن عند استخدام الأحماض الدسمة كل المواد تشحن إلى الوعاء الذي تجري فيه عملية الأسترة والتفاعل الحادث يمر في مرحلة واحدة والأسترة تتم بشكل مباشر والعملية سهلة وقصيرة ولكن ذلك يحتاج إلى زيادة في سعة الوعاء

8 - إستيرات راتنجات الإيبوكسي :

من الاستعمالات الهامة للأحماض الدسمة هو استخدامها في أسترة راتنجات الإيبوكسي ، فالإيبوكسي يصنع من تفاعل داخلي للإيبو كلور هيدرين مع فينول ثنائي الزمرة الوظيفية وثنائي ميثيل ثنائي هيدروكسي فينيل في وسط قلوي .

أحد التطبيقات لهذه الريزينات هي تحويلها إلى مواد متصلدة حرارياً بتفاعل داخلي لمجموعات الإيبوكسي مع ثنائي أو متعدد الوظيفة الأمينية ولكن وجد أن أوسع الاستخدامات هي أسترة مجموعة الهيدروكسيل لريزين الإيبوكسي مع الأحماض الدسمة وينتج عن ذلك الورنيش المستخدم كطلاء والمقاوم للقويات والكيماويات الأخرى والمذيبات وهي ذات لون رديء .

9 - مستحضرات التجميل :

أكثر الاستخدامات سحراً للأحماض الدسمة هي في مستحضرات التجميل فمعظم الكريمات والشامبو والبودرة ومواد تزيين الشعر وتصفيفه تحتوي بشكل أو بآخر على الأحماض الدسمة . وقد وجد علماء الآثار أن مستحضرات التجميل كانت شائعة الاستعمال منذ آلاف السنين ففي القبور المصرية وجد أن الأواني الجميلة للزينة ما تزال تحتوي على مراهم عطرية وبعد فحصها تبين أنها مصنوعة من الدهون الحيوانية التي لها رائحة البلسم .

10 - إنتاج الغليسيريديتات :

أخذت أهمية الغليسيريديتات الأحادية أو مزيج من الغليسيريديتات الأحادية والثنائية تزداد كثيراً في الفترة الأخير نظراً للاستخدامات الصناعية المختلفة لهذه المواد ، ونظراً لعدم إمكانية إنتاج هذه المواد من حملة ثلاثي الغليسيريديت ، وإنتاج هذه المواد يتم حالياً من تفاعل الغليسيريدين مع الأحماض الدسمة .
تتشكل نتيجة التفاعل الغليسيريديتات الأحادية والثنائية والثلاثية وإن تخفيض نسبة الحمض الدسم في التفاعل يؤدي إلى زيادة نسبة الغليسيريديتات الأحادية ، ومن أجل الحصول على ناتج أعظمي من أحادي الغليسيريديت تكون نسبة الغليسيريدين إلى الحمض الدسم بين (2-3 : 1) .

يستخدم أحادي الغليسيريدين أو مزيج من أحادي وثنائي الغليسيريديت يحتوي على نسبة بسيطة من ثنائي الغليسيريديت في الصناعات الغذائية بكثرة في الوقت الحاضر لتشكيل المستحلبات بدلاً من اللبستين ، كما يستخدم في صناعة عوامل الفعالية السطحية كمخفض للتوتر السطحي وفي صناعة المنظفات وفي صناعة العديد من المشتقات الأخرى .

11 - إنتاج الاستيريات

تملك إستيريات الأحماض الدسمة أهمية كبيرة في الصناعات المختلفة . كصناعة المطاط والملدنات والبوليميرات . تستخدم الطريقة المستمرة لإنتاج استر الميثيل للأحماض الدسمة صناعياً وتتم العملية تحت الضغط الجوي والدرجة (70)°م حيث تضاف المادة الدسمة والميتانول والكمية اللازمة من الوسيط إلى برج التفاعل باستمرار ، بعد ذلك يؤخذ هذا المزيج النهائي (استر ميثيل الحمض الدسم ، الغليسيريدين ، الميتانول) إلى فاصل الميتانول والغليسيريدين فيركز الميتانول المقطر في الجزء الدوار من العمود والميتانول المقطر هذا يحوي على ماء لذلك يكتف الميتانول النقي وبيدار ثانية إلى عملية الأسترة المقابلة ، تفصل طبقة الأسترة وتغسل بتيار معاكس من الماء وبشكل مستمر بهدف إزالة الميتانول والوسيط واسترداد الغليسيريدين .

الكحولات الدسمة Fatty Alcohols

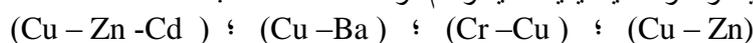
من المعروف أن الكحولات الدسمة الداخلة في تركيب بعض المواد الدسمة هي : الكحولات أحادية الهيدروكسيل ذات الصيغة العامة التالية : $C_nH_{(2n+1)}OH$. والجدول التالي يبين أهم هذه الكحولات :

الاسم	الصيغة المجملة	درجة الانصهار °C	المصدر
Cetyl - Alcohol	C ₁₆ H ₃₃ OH	50	دهن رأس الحوت
Octa decyl - Alcohol	C ₁₈ H ₃₄ OH	59	دهن رأس الحوت
Myricyl - Alcohol	C ₃₀ H ₆₁ OH	85	شمع العسل
Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	145	جميع الدهون الحيوانية
iso cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	111	جميع الدهون الحيوانية
phyto sterol (Sitosterol)	C ₂₇ H ₄₆ O	135	جميع الدهون النباتية

صناعة الكحولات الدسمة :

1 - من هدرجة الأحماض الدسمة :

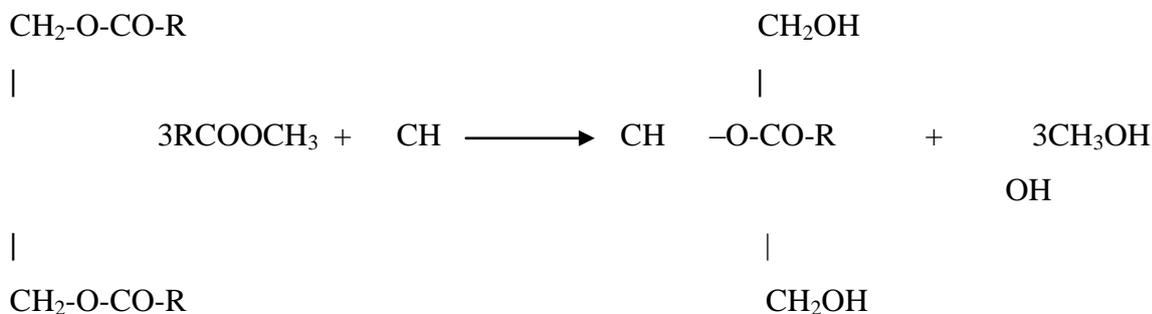
تتم هذه العملية عن طريق هدرجة الأحماض الدسمة ، في الطور الغازي عندما تكون الأحماض الدسمة صغيرة الوزن الجزيئي . وعندما تكون الأحماض الدسمة ذات وزن جزيئي مرتفع فإن عملية الهدرجة تتم في الطور السائل .
وحيث إبتاع عملية الهدرجة في الطور الغازي تدخل أبخرة الأحماض الدسمة إلى مفاعل الهدرجة ذي الوسيط الثابت مع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة بين (200 - 280) م عبر طبقة الوسيط الثابت ذي الشكل الحبيبي الذي يجب أن يكون ذا فعالية جيدة ومقاومة ميكانيكية عالية وأهم الوسائط المستخدمة :



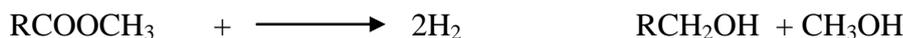
يصل مردود هذه الطريقة إلى 98 % . ونظراً لتأثير الأحماض الدسمة على الحديد في الدرجات العالية من الحرارة يجب استخدام معدات فولاذية خاصة لا تتأثر بالأحماض ومقاومة للتآكل .

2 - من هدرجة إستيرات الأحماض الدسمة :

تعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق المتبعة لإنتاج الكحولات الدسمة من المواد الدسمة حيث تحضر إستيرات الأحماض الدسمة RCOOR₁ أولاً ، ثم تهدرج بعد ذلك للحصول على الكحولات الدسمة المقابلة .
تحضر إستيرات الأحماض الدسمة بالتفاعل المباشر بين كحول خفيف مثل الميثانول أو الإيثانول مع الغليسريدات الثلاثية بوجود كمية قليلة من معدن الصوديوم كوسيط ، يتم تفاعل تبادل الأستر خلال ساعة تقريباً مع التحريك وبالدرجة العادية من الحرارة ، بعد ذلك تترك المواد المتفاعلة للترقيد حيث يفصل المزيج إلى طبقتين : الطبقة العليا غنية بالاستر الميتيلي والميثانول والطبقة السفلى غنية بالجليسرين والميثانول وتفاعل تبادل الأستر هو التالي :



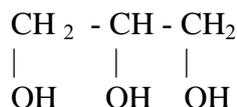
تفصل طبقة الاستر وتغسل بالماء بهدف فصل الميثانول والجليسرين وفصل الوسيط عن الاستر الميتيلي ، يتم تفاعل إرجاع الاستر (عملية الهدرجة) عند ضغط جوي مرتفع ودرجة حرارة عالية والاستر يكون في الطور السائل وبوجود وسيط مناسب مثل (Cu-Zn-Mg) وتفاعل الهدرجة هو التالي :



الجليسرين

في جميع طرق الحلمة المختلفة التي استعرضناها في طرق الحصول على الأحماض الدسمة ينتج الجليسرين وهو كحول ثلاثي الهيدروكسيل (بروبان تريول - 1 ، 2 ، 3) . يُبرهن على صيغته المفصلة أو على بناؤه بأنه يُكوّن ثلاث

أنواع من المشتقات (جليسيريدات) ويتميز بإمكانية استبدال ثلاثة جذور هيدروكسيلية فيه , وبما أن كل ذرة كربون يمكن أن تحتفظ بهيدروكسيل واحد ، فإنه يُعبر عن بناء الجليسرين بالصيغة التالية :



وهكذا فإن الجليسرين عبارة عن مشتق للبروبان الذي استبدلت فيه ثلاث ذرات هيدروجين بثلاثة جذور هيدروكسيلية . ويمكن إنتاجه بالطريقتين التاليتين كما مرّ معنا .

1- من حمض المواد الدسمة مباشرة . 2- من تصين المواد الدسمة .

تنقية الجليسرين ورفع تركيزه :

بعد أن يتم تكسير المواد الدسمة بقصد إنتاج الأحماض الدسمة والجليسرين , يؤخذ الجليسرين على شكل محلول ممدد يحوي حوالي (15 %) جليسرين , حيث نقوم بتبخير جزء من الماء في صهريج التبخير (glycerin flash tank) . ومن ثم يُدفع الماء المحلّى إلى مبخرات ذات تأثير ثلاثي وذلك لرفع التركيز إلى التركيز المطلوب (75 - 99 %) . يُزال لون الجليسرين بواسطة فحم حيواني نشيط ومن ثم يُرشح في مرشح ضاغط للحصول على الجليسرين / 99 % / الذي يُستخدم في المجال الطبي ومن ثم يُخزن عند الدرجة (25 - 30 م°) .

خواص الجليسرين :

1- الخواص الفيزيائية :

الجليسرين النقي له وزن جزيئي 92 ويملك كثافة نوعية حوالي 1.26557 غ / سم³ عند درجة حرارة (15 م°) درجة انصهاره (17.8 م° -) ويغلي عند الدرجة (290 م°) . قابل للامتزاج مع الكحولات المائية بكل النسب ولكنه أقل قابلية للانحلال مع المواد الأخرى ، ضغطه البخاري منخفض ودرجة غليانه عالية تجعله غير طيار عند الدرجة العادية من الحرارة ، ذو لزوجة عالية تمكن من استخدامه في زيوت التشحيم . درجة تجمده منخفضة والتي لها أهمية في الخلّاط المقاومة للتجمد ، ذو قابلية لامتصاص الرطوبة .

2 - الخواص الكيميائية :

يتفاعل بسرعة مع العديد من المركبات العضوية والغير عضوية بسبب احتوائه على ثلاث مجموعات هيدروكسيلية لتشكيل الإستيرات (ريزينات الإستير) ، نثرو جليسرين ، إستيرات الأحماض الدسمة ، الإيتيرات الأليفاتية والأروماتية ، الأستال أمين ومركبات أخرى عديدة .

أنواع الجليسرين :

هنالك أربع أنواع من الجليسرين :

- 1- الجليسرين الخام (80 %) جليسرول ملون .
- 2- الجليسرين الديناميتي (95 - 98 % جليسرول ذو لون أصفر فاتح) .
- 3- الجليسرين الصناعي الأبيض الذي ينتج من النوع الثاني بإزالة اللون .
- 4- الجليسرين الكيميائي النقي (المقطر تقطيراً نهائياً) أو الجليسرين الصيدلاني .

استعمالات الجليسرين :

يستعمل الجليسرين في عدة تطبيقات أهمها :

في صناعة المتفجرات (نترجة الجليسرين بحمض النتريك بوجود حمض الكبريت يعطي ثلاثي نثرو الجليسرين) - في صناعة النسيج (لإكساب النسيج المرونة والنعومة) - في الصناعات الصيدلانية ، له خاصية نفوذية ومذاق حلو ، يمكن مزجه وتشكيل مواد صيدلانية عديدة منه - في صناعة الراتنجات الالكيدية - في تصنيع الإستيرات - في صناعة ورق الكربون - في تحضير المركبات المقاومة للتجمد - في صناعة الجلود - في مستحضرات التجميل - في الصناعات الغذائية .

المركبات غير الجليسيريدية الموجودة في المواد الدسمة

تحتوي الدهون والزيوت الخام على كميات قليلة من مواد أخرى غير جليسيريدية قد تزال تماماً من الزيت الخام خلال عمليات التكرير المختلفة وبذلك تختفي من الناتج المكرر . منها مواد بدون طعم أو رائحة أو لون ظاهر وهذه تعتبر مواد خاملة نسبياً ولكن بعض المكونات الأخرى وخاصة التي لها خاصية منع الأكسدة أو التي لها طعم ظاهر أو تكون ملونة قد تؤثر على صفات الزيت ولو وجدت آثار منها .

ومن أهم المكونات الغير جليسيريدية الموجودة في المواد الدسمة :

1- الفوسفاتيديات أو الفوسفوليبيدات (Phosphatides - phospholipids) :

في كثير من المواد الدسمة توجد نسبة معينة من المواد الدهنية التي تحتوي على الفوسفور والنيتروجين في تركيبها ولهذا فإنها تدعى بالفوسفاتيديات أو الفوسفوليبيدات وهذه المركبات تُشتق من الجليسيريدات نفسها وذلك لأن إحدى مجموعات الهيدروكسيل الثلاثة في وضع α أو β تتحد بمجموعة تحتوي على حمض الفوسفور وقاعدته النتروجينية بينما المجموعتين الهيدروكسليتين الباقيتين تتحدان بجريئتي حمض دهني (البالم ، الستياريك ، الأوليك .. إلخ) . فعندما تكون القاعدة النتروجينية هي الكولامين cholamin فإن الفوسفاتيديات الناتج يعرف باسم كيفالين Cephalin وعندما تكون القاعدة النتروجينية هي الكولين choline فإن الفوسفاتيديات الناتج يُسمى ليسيثين lecithin . وتتراوح نسبة الفوسفاتيديات في الزيوت وخاصة في زيت فول الصويا والذرة الخام بنسبة 1-2 % وتزال معظم الفوسفاتيديات الخام التجارية بواسطة الماء المستخدم أثناء عملية تكرير الزيوت .

2- المواد الكربوهيدراتية :

يوجد الكثير من المواد الكربوهيدراتية مع الزيوت الخام في صورة حرة أو متحدة مختلطة مع الفوسفاتيديات فقد وجد أن الرافينوز والسكريات الخماسية توجد بكميات لا بأس بها في زيت بذرة القطن الخام. يعزل مركب جلوكوز فيتوسترول من زيت بذرة القطن كما يعتقد بأن الجلاكتوز يدخل في تركيب الليبوسيتول (lipositol) .

3- الستيروولات الفينوستيروولات والكحولات الدهنية :

تكوّن الستيروولات معظم المواد غير القابلة للتصبن في المواد الدسمة الطبيعية وهي خاملة كيميائياً. وتوجد في المواد الدسمة كاستيرات للأحماض الدهنية وكجلوكوسيدات , ويزيل التكرير بالقلوي نسبة من الستيروولات ولذلك يُعتبر الصابون الناتج (sop stock) غنياً بها . ويمكن تقليل الستيروولات في المواد الدسمة بواسطة عملية إزالة الرائحة بالبخار بدرجات حرارة مرتفعة (Deodorization) . وتُعرف الستيروولات النباتية باسم فيتوستيرول (Phetosterol) وهي غير الستيروولات (الكوليسترول) التي من أصل حيواني . وتُستخدم الستيروولات في التمييز بين الدهون الحيوانية والنباتية إذ أن درجة انصهار خلاص الكوليسترول / 114 م° / وهي أقل من درجة انصهار أي من الفيتوستيروولات التي تتراوح بين 126/ - 137 م° . ولذا يمكن كشف أية إضافة من الدهون الحيوانية إلى الدهون النباتية . غير أن هنالك صعوبة كبيرة تصل إلى عدم الإمكانية إذا كانت الإضافة معكوسة وذلك لتنوع الستيروولات النباتية . وتوجد الكحولات الدهنية في حالتها الحرة أو المتحددة مع الأحماض الدهنية كالمشموع بكميات في الزيوت البحرية . ولكنها لا توجد بكميات تُذكر في دهون الحيوانات أو الزيوت النباتية .

4- الصبغات والمواد الملونة :

يرجع اللون الأحمر لمعظم الزيوت إلى وجود صبغات كاروتينية (Carotin) بينما يرجع اللون الأصفر إلى وجود صبغات الجوسيبول (Gossypol) وخاصة في زيت بذرة القطن , واللون الأخضر كما في زيت الزيتون وفول الصويا نتيجة وجود الكلوروفيل (Chlorophyll) . وتزال هذه الصبغات أثناء عمليات التكرير المختلفة , ولذا فإنه عند عملية إزالة الأحماض الحرة بالقلوي يكون السوب ستوك غنياً بهذه الصبغات وما تبقى منها بعد عملية التعديل هذه يُعلق على سطح ترابطة الترشيح والفحم النشط عند إجراء عملية التبييض للزيت , والاثار الباقية من هذه الصبغات تُزال بعد ذلك بعملية إزالة الرائحة عليه وذلك لأن هذه الصبغات غير ثابتة عند درجات الحرارة العالية التي يتم عندها إزالة الرائحة من الزيوت .

5- المواد التي تؤثر في طعم ورائحة المواد الدسمة :

تُعزى الروائح غير المقبولة في المواد الدسمة إلى المركبات الهيدروكربونية العالية أو التربينتين والمركبات الكيتونية . هذه المركبات تمتاز بكونها سريعة التطاير ولذا يمكن التخلص منها نهائياً بجرها من الزيت بالبخار تحت ضغط منخفض (30 سم) زئبق ودرجة حرارة 250 م° .

6- المواد المانعة لأكسدة المواد الدسمة :

توجد مواد بنسب ضئيلة جداً في بعض المواد الدسمة الطبيعية تسبب تثبيط عمليات الأكسدة . وتُعتبر التوكوفيرولات (Tocopherols) بأنواعها الأربع (ألفا - بيتا - جاما - دلتا) من أهم المجموعات المانعة للأكسدة المنتشرة في الطبيعة . ومانعات الأكسدة الطبيعية مواد لها وزن جزيئي كبير وهي غير متطايرة لأنها تبقى خلال معاملة الزيت بالبخار المحمض عند إزالة الرائحة ولذا لا يوجد فقد يُذكر في توكوفيرولات الزيوت النباتية الغذائية خلال عمليات تبييضها أو تكريرها بالقلوي أو إزالة الرائحة منها أو خلال عمليات الهدرجة .

7- الفيتامينات :

تُعتبر المواد الدسمة مصدر الفيتامينات القابلة للذوبان في الدهن مثل فيتامين (A - D - E) . يوجد الفيتامين (A) في الدهون الحيوانية وخاصة زيوت كبد الأسماك . وقد وُجد أن الفيتامينات تتحلل عند درجة حرارة أعلى من (120م°) ولذلك فإن الزيوت التي تجري عليها عمليات المعالجة بالقلوي والتبييض وإزالة الرائحة فقيرة بالفيتامينات .

8- المعادن :

تحتوي الزيوت وخاصة المكررة على آثار من الفوسفور نتيجة لوجود آثار من الفوسفاتيدات كذلك على آثار من الصوديوم نتيجة لوجود آثار من الصابون الصوديومي المتخلف عن عمليات التكرير . كذلك فإن الزيوت المهدرجة تحتوي على آثار من النيكل المستعمل كوسيط في هدرجتها .

9- الألبومينات (Albumins) :

توجد الألبومينات بكميات ضئيلة في كثير من الزيوت وهي تتخثر (coagulate) عند تسخين الزيوت ولهذا السبب فإننا نسخن زيت الخروع لتخثير البروتينات منه ثم فصلها بالترشيح ولذلك فإنها لا توجد في الزيوت المكررة . وترتفع نسبتها في الزيوت الناتجة عن مواد تالفة وسبب ذلك يعود إلى التحلل المائي الذي حدث للبذور أو الأنسجة الحيوانية .

الخواص الفيزيائية للمواد الدسمة

للصفات الفيزيائية للمواد الدسمة أهمية بالغة وفائدة عظمى . فعن طريقها يمكن معرفة كون الزيت أو الدهن ذو سلسلة كربونية طويلة أو قصيرة وعن طريقها يمكن معرفة المادة الدسمة كونها دهناً أو زيتاً أي ذو سلسلة كربونية مشبعة أم غير مشبعة . ولعل أهم الخواص أو الصفات الفيزيائية :

1- اللزوجة (Viscosity) :

لللزوجة الزيوت أهمية حيث أنها تعبر عن مدى صلاحية الزيت لاستعماله في التزييت ورغم أن منتجات البترول الآن هي المستعملة في التزييت . إلا أن بعض الزيوت الغذائية لازالت تحتل مكاناً مرموقاً في بعض عمليات التزييت . وقد وُجد أن اللزوجة إلى حد ما تتناسب عكسياً مع درجة عدم تشبع الزيت فكلما زادت درجة عدم تشبع الزيت كلما قلت اللزوجة وبالعكس . ولذا فإن لزوجة الزيوت تزداد قليلاً بإجراء عملية الهدرجة . كما وُجد أن الزيوت التي تحتوي على أحماض دهنية صغيرة الوزن الجزيئي تكون لزوجتها أقل من لزوجة الزيوت ذات الأحماض الدهنية العالية الوزن الجزيئي .

2- الوزن النوعي (Specific gravity) :

من الملاحظ أن الوزن النوعي للمواد الدسمة يكون دائماً أقل من (1) ولذلك فهي تطفو على سطح الماء لو وضعت فيه . وقد وُجد أن الوزن النوعي للزيوت والدهون يتأثر بعاملين هما :
أ- درجة عدم التشبع An saturation . تزداد الكثافة بازدياد درجة عدم التشبع وكذلك بوجود مجموعات الهيدروكسيل في الأحماض الدهنية .
ب- الوزن الجزيئي . حيث تقل الكثافة بازدياد الوزن الجزيئي .
وعادة يُحسب الوزن النوعي للزيوت عند درجة (20 م°) .
أما الدهون فيحسب الوزن النوعي لها عند الدرجة (60 م°) .
ولا بد لنا أن نشير إلى أن الوزن النوعي في المواد الدسمة ليست له قيمة كبيرة عند محلل الأغذية وذلك لأن الاختلافات في الوزن النوعي بين المواد الدسمة المختلفة ليست كبيرة .

3- التوتر السطحي Surface tension :

تمتاز الجليسيريدات النقية بأنها منخفضة التوتر السطحي بالنسبة إلى المكونات غير الجليسيريدية في الزيوت ولذا فإنها لا تميل إلى الالتصاق بأسطح الامصاص كدرجة المكونات غير الجليسيريدية . ولذا تستعمل هذه الخاصية في التبييض العادي للزيوت والدهون حيث تقوم المادة المبيضة بامتصاص المكونات غير الجليسيريدية أكثر من امتصاصها للزيت أو الدهن وبذلك تخلصه من بعض مكوناته غير الجليسيريدية وخاصة الصبغات منها . وقد وجد أن التوتر السطحي يزداد بازدياد الوزن الجزيئي للزيت أو الدهن كما وجد أن التوتر السطحي يتناسب عكسياً مع درجة الحرارة .

4- درجة الانصهار (Melting point) :

بما أن الدهون الموجودة في الطبيعة عبارة عن مزيج جليسيريدات مختلفة عديدة فلذلك تمتاز بأن ليس لها نقطة انصهار محددة بل هي تنصهر بالتدرج في نطاق متسع من درجات الحرارة والواقع أن هذا الاصطلاح في حالة الدهون معناه تحديد درجة الحرارة التي يبدأ عندها حدوث انصهار جزئي partial melting حيث تحدث عندها درجة من الطراوة . وكلما كانت الأوزان الجزيئية للأحماض الدهنية عالية وكانت أكثر تشبعاً كلما قربت نقطة الطراوة هنا من التحديد وقاربت نقطة الانصهار الفعلي . وقد وجد أن درجة انصهار المواد الدسمة تزداد بازدياد طول سلسلة الحامض الدهني المكونة للزيت أو الدهن وتقل كلما زادت درجة عدم التشبع .

5- الذوبانية Solubility :

من الملاحظ أن المواد الدسمة لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في بعض المذيبات العضوية مثل الإثير العادي وإثير البترول ورابع كلور الكربون والبنزين والأسيتون . وهي شحيحة الذوبان في الكحول البارد بينما تذوب في الكحول الساخن . ولذا يُستخدم الكحول عادة كمذيب عندما يُراد تحضير الدهون في الحالة البلورية . وقد وُجد أن الأحماض الدهنية المشبعة تختلف في درجة ذوبانيتها عن الأحماض غير المشبعة وتصل الفروق إلى درجة تسمح بفصلها فصلاً كاملاً عن المزائج بواسطة التبلور الجزئي من محاليلها مع الأسيتون . ويُستفاد من خاصية ذوبان المواد الدسمة في المذيبات العضوية السالفة الذكر لاستخراج المواد الدسمة من مصادرها الأولية الفقيرة بنسبة الزيت أو الدهن (سيُوضح ذلك في عملية استخلاص زيت الجفت من كسبة الزيوت المعصور بواسطة المذيبات العضوية) . ومن الملاحظ أن الزيوت إذا رُجت مع الماء فإنها تتفكك إلى حبيبات دقيقة تبقى على حالة معلقة في الماء وتُعرف باسم (مستحلب) . ويعود المستحلب إلى صورته الأولية من المواد الدسمة السائلة بترك الخليط هادئاً فترة من الزمن . وللمستحلبات أهمية كبرى في الصناعة وكذلك في العمليات الحيوية الخاصة لهضم المواد الدسمة في الجهاز الهضمي .

6 - الصفات الضوئية واللونية (قرينة الانكسار) optical and color properties :

تعتبر قرينة الانكسار الضوئي من الاختبارات الهامة السريعة في تصنيف المواد الدسمة الغير معروفة المصدر . وكذلك ملاحظة درجة الهدرجة التي تتم بواسطة العوامل المساعدة . وقد وُجد أنه :
 أ - تزداد قرينة الانكسار الضوئي بزيادة طول السلاسل الكربونية للحمض الدهني المكون .
 ب - تزداد قرينة الانكسار الضوئي بزيادة عدد الروابط المزدوجة في السلاسل .
 ومن المعروف أن الأحماض الدهنية عديمة اللون ولكن الدهون والزيوت الطبيعية تحتوي على صبغات لها صفات خاصة في امتصاص الضوء . ويُعتبر لون الدهون والزيوت مهماً في المعاملات التجارية . وكانت ألوان الزيوت تُقارن بالعين المجردة مع استخدام ألوان قياسية مثل الزجاج الأحمر ، الأصفر ، والأزرق الخاص بجهاز اللوفيبوند Lovibond أما الآن فقد بدأ استخدام جهاز السبكتروفوتوميتر Spectrophotometer لتقدير اللون والتحكم في عمليات التكرير والتبييض التجارية كوسيلة بالتعامل التجاري .

وبيين الجدول التالي العديد من الثوابت الفيزيائية الهامة للأحماض الدسمة الأكثر شيوعاً :

اسم الحمض	عدد ذرات الكربون	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	درجة الانصهار م°	الكثافة النوعية	قرينة الانكسار	حرارة التبلور كالوري / مول
الأحماض المشبعة							
كابريك	10	172.3	270	31.3	0.853	1.4130	6.7
لوريك	12	200.3	299	43.6	0.848	1.419	8.8
ميربستيك	14	228.8	321	54.4	0.844	1.433	10.7
بالميتيك	16	256.4	352	62.6	0.841	1.4272	13.0
ستياريك	18	284.5	376	69.9	0.839	1.4299	14.3
أراشيديك	20	312.5	204	75.4	0.824	1.4225	17.0
الأحماض الغير مشبعة							
أولنيك	18	282.5	250	14	0.895	1.4487	14
لينولنيك	18	280.5	202	5 -	0.903	1.4588	5 -
أوليوستياريك	18	278.4	235	49	0.40	1.5112	49

الفصل الثاني

زيت الزيتون Olive oil

عاصرت شجرة الزيتون الإنسان منذ فجر التاريخ ولا تزال حتى الآن تمدد بزيتها وزيتونها , ولا يُعرف بالضبط متى وجدت ، وإنما أول ما عرفها الإنسان في غرب آسيا وجنوب أوروبا على شواطئ البحر المتوسط , وهي الآن منتشرة في بقاع كثيرة من العالم . ولثمرة الزيتون أنواع كثيرة جداً تتوف على الأربعمئة صنفاً تختلف عن بعضها بالحجم أو بالطعم أو باللون أو بكمية الزيت وفي بعض الخواص الكيميائية .
 وبيين الجدول التالي متوسط التركيب الكيميائي في ثمار الزيتون .

المكونات	النسبة المئوية %
----------	------------------

50	ماء
22	زيت
2	بروتين
19	كربوهيدرات
5	سيللوز خام
2	رماد

ويحتوي لب الثمرة على 96 - 98 % من الزيت الموجود في الثمار بينما تحتوي البذرة على 2-4 % من الزيت فقط ويتم الحصول على زيت الزيتون بإحدى الطريقتين الآتيتين :

أ- بالعصر . ب- بالاستخلاص بالمذيبات .

ويمكن القول أن الطريقة الثانية هي مكتملة للطريقة الأولى حيث بواسطتها يتم استخلاص ما يتبقى من الزيت في الكسبة الناتجة بعد العصر .

ويمكن استعراض عملية الحصول على الزيت من مرحلة قطفه وحتى تكريره على النحو التالي :

أ- قطف الثمار :

يتم قطف الثمار المعدة لاستخراج الزيت منها عندما يرتفع تركيز الزيت فيها ويحدد ذلك عدة عوامل أهمها الظروف الجوية والوسائل المتبعة في جمع الثمار . ويفضل في جمع الثمار أن يكون قطفها باليد وتفرش الأرض تحت الشجرة بقماش خاص كي لا تجرح الثمرة لأن ذلك يسبب إنتاج زيت ذو أحماض حرة مرتفعة مما يقلل من سعر الزيت الناتج ورتبته . وبعد قطف الثمار يفضل وضعها ونقلها في أوعية خشبية أو بلاستيكية لأن نقلها في أكياس من الخيش يؤدي إلى تجريحها . كما يُفضل أن لا تُخزن الثمار لفترة طويلة بعد قطفها وقبل عصرها لأن ذلك أيضاً يرفع من نسبة الأحماض الحرة في الزيت الناتج .

ب- تحضير الثمار للعصر :

قبل إجراء عملية العصر يُستحسن إجراء العمليات التالية :

- 1- فرز الثمار حسب حجمها وجودتها وسلامتها وعصر كل نوع على حدة .
- 2- غسل الثمار جيداً قبل العصر وذلك إما بنقعها في أحواض أو بالآلات خاصة للغسيل وذلك بغية التخلص من المواد الغريبة والغبار والشوائب الملتصقة بالثمار .

ج- عصر الثمار :

تنقل الثمار بعد غسلها إلى طواحين خاصة تقوم بهرس الثمار وتكسير النواة وتوضح الثمار المهروسة بعد ذلك في قطع من القماش الخاص ثم توضع في مكبس مائي ويتم عصرها تحت ضغط يتراوح بين 250 - 300 كغ / سم² ويُسمى الزيت الناتج زيت بكر . أما ما تبقى من اللب والنواة فإنه يُعجن بالماء الساخن لتسهيل عملية استخلاص الزيت ويُعصر ثانية في المكبس المائي تحت ضغط مرتفع يبلغ 300 - 400 كغ / سم² وقد تكرر هذه العملية عدة مرات وفي كل عملية ينتج زيت ذو درجة أدنى من التي قبلها . أما الآن فيتم استخراج الزيت من الثمار المهروسة ألياً بواسطة القوى النابذة .

د- تنقية زيت الزيتون وتكريره :

إن الزيت الناتج عن عمليات العصر المختلفة يكون مخلوطاً مع الماء وأجزاء من لب الثمرة . ولذا تجرى له عملية ترويق حيث يطفو الزيت للأعلى وبذلك يمكن جمعه بسهولة . ويمكن تحسين نوعية الزيت وزيادة كفاءة المعصرة باستعمال الأجهزة الطاردة المركزية (النابذات) لفصل الزيت عن الماء والشوائب وبدأ الآن في سوريا استعمال هذه النابذات تدريجياً . ويتميز زيت الزيتون بلونه الأصفر المخضر ورائحته وطعمه الخاصين ويُستهلك للأكل بدون تكرير أو إزالة رائحة أو أية معالجات أخرى خلافاً للزيوت الأخرى .

مواصفات زيت الزيتون :

يمكن تصنيف زيت الزيتون الصالح للاستعمال الأدمي إلى ثلاث درجات حسب نسبة الحموضة الحرة فيه . ويتميز زيت الزيتون عن الزيوت الأخرى بانخفاض رقمه اليودي ولذا يُعتبر من الزيوت غير الجفوفة ويتميز أيضاً ببقائه سائلاً في درجة الصفر المنوي . والجدول التالي يبين مواصفات زيت الزيتون القياسية في سورية :

0,918 - 0,915	الوزن النوعي عند 25°C
1,5 % كحد أعلى	المواد غير المتصينة
188 - 197	رقم التصبن
79 - 87	الرقم اليودي

المخلفات الناتجة عن عملية عصر ثمار الزيتون :

هناك نوعين من المخلفات :

- أ - سائلة (معلقة) مزيج من مواد ناعمة والماء الناتج عن العصر وبعض الزيت .
 - ب - صلبة (الكسبة) تؤخذ إلى مصانع خاصة بها يتم فيها استخلاص الزيت منها بواسطة المذيبات - ويُدعى زيت الجفت أو زيت العرجون أو زيت البيرين في سورية ، أو زيت الفيتورة في المغرب العربي .
- هذا الزيت يستخدم في صناعة صابون الغار وذلك بعد خلطه بنسبة مع زيت الغار .
إن تخزين الكسبة في جو من الرطوبة والهواء يؤدي إلى زيادة الأحماض الحرة نتيجة لحدوث تفاعل الأكسدة الذاتية .
وبما أن هذه المخلفات تنتج بكميات كبيرة لذا يجب أن تتم معالجتها والاستفادة منها مباشرة قدر الإمكان .

زيت الجفت أو زيت البيرين أو زيت الفيتورة

إن الكسبة الناتجة عن عمليات العصر تحتوي نسبة تتراوح ما بين 4 - 12 % من الزيت . هذه الكمية من الزيت لا يمكن استخراجها بزيادة الضغط في المكابس المستخدمة في عمليات العصر لذا يتم استخراجها بواسطة المذيبات . وأهمها : اثير بترول - تري كلور إيثيلين - الهكسان النظامي - رابع كلور الكربون - البنزين الصناعي الناتج في مصافي البترول . (النفط الخفيفة ذات درجة نهاية الغليان 115 م ° . والزيت الناتج يحتوي نسبة عالية من الأحماض الحرة تصل إلى 60 % محسوبة كحمض أولئك في نهاية موسم الاستخلاص

الشروط الواجب توفرها في المذيبات المستخدمة :

- 1- أن تكون كثافته مختلفة عن كثافة الماء و أن لا يذوب في الماء .
- 2- أن لا يكون ضار للعاملين عند استنشاق أبخرته .
- 3- أن تكون حرارته الكامنة للتبخير صغيرة .
- 4- أن يكون المذيب خاملاً لا يتفاعل مع الزيت أو مع مكونات الكسبة .
- 5- أن يكون ثابت لا يتحلل بالحرارة .
- 6- أن لا يبقى آثار سامة في الزيت .
- 7- مجال درجة غليان ضيق ، وأخفض من درجة غليان الزيت .

طرق استخلاص الزيت في المذيبات :

بغض النظر عن نوعية أجهزة الاستخلاص و نوع المذيب و المواد الخام المستعملة ، فإن أكثر طرق الاستخلاص تشترك مع بعضها بعدة نقاط منها : عملية الاستخلاص ، تقطير الميسيللا ، تكاثف المذيب ، فصل المذيب و الماء ، و تقطير المذيب من كسبة الاستخلاص .

وتقسم أجهزة الاستخلاص بحسب حركة اللب والمذيب كالتالي :

- أجهزة تعمل بطريقة الترشح Percolation :
 - أجهزة تعمل بطريقة التغطية Immersion :
- بغض النظر عن الطريقة المستعملة فإننا نحصل على الميسيللا بتركيز معين و يتم فصل المذيب عن الزيت بتبخيره و تقطيره . و نحصل أيضاً على الكسبة الحاوية على المذيب ، الأمر الذي يتطلب تبخير المذيب و استعادته ثانية .
- الاستخلاص على دفعات :

يعتبر الاستخلاص على دفعات من الطرق المستخدمة للحصول على زيت الجفت من الكسبة بعد العصر .

أجهزة الاستخلاص :

- يمكن تقسيم أجهزة الاستخلاص :

- 1- حسب نظام العمل :
 - أ - متقطعة . ب - نصف مستمرة . ج - مستمرة .
- 2- حسب حركة المذيب و الكسبة :
 - أ - مباشرة . ب - متعكسة . ج - ذات عمل متقطع مغلق مع التحريك الميكانيكي .
- 3- حسب شكل الراجع :
 - أ - مستخلصات مع إمرار المذيب مرة واحدة .
 - ب - مستخلصات مع إرجاع و تدوير المذيب أكثر من مرة .
- 4- حسب الضغط إلى :
 - أ - عاملة تحت الضغط .
 - ب - عاملة على الضغط المخلل .
 - ج - عاملة على الضغط الجوي .
 - 5- حسب خواص المادة الصلبة :

إلى مستخلصات الحبيبات الناعمة أو الخشنة .

أما من الناحية التصميمية فيمكن تصنيف المستخلصات :

- (1) حسب شكل الجهاز إلى
 - أ - على شكل عمود ب - على شكل حجيرات .
- (2) حسب الجسم الناقل :
 - أ - حلزونية . ب- ذات مجارف . ج - سلسلة دوارة . د- فنجانية . هـ - ذات شريط ناقل
- (3) حسب وضعية جسم الجهاز إلى :
 - أ - أفقي ب - عمودي ج - مائل
- (4) حسب الطابع الهيدروليكي للعملية التي تتم في الجهاز إلى :
 - أ - طبقة متحركة ب - طبقة ثابتة

وتلخص عملية الاستخلاص كما يلي :

- 1 - عملية تجفيف الكسبة : وهي عبارة عن تسخين الكسبة إلى درجة عالية من الحرارة لتخليصها من أكبر نسبة من الماء وذلك من أجل تسهيل عملية استخلاص الزيت بواسطة المذيب .
 - 2 - إضافة المذيب إلى الكسبة المجففة . حيث يتم انحلال الزيت في المذيب .
 - 3 - تخيير المذيب من الميسلا (زيت + مذيب) بأجهزة التقطير .
 - 4 - تكثيف المذيب وإعادة استخدامه .
 - 5 - يؤخذ الزيت إلى أحواض ترويق بغية فصل ما يكون قد علق به من شوائب .
 - 6 - تخزين الزيت ونقله إلى أماكن استخدامه .
- ينتج من عملية الاستخلاص :**

1- زيت الجفت :

ذو الحموضة العالية والسبب في ذلك بقاء الكسبة وتكدسها وهي رطبة في فناء المصنع قبل عملية استخراج الزيت منها ، كما يحتوي رطوبة تصل إلى 1.5 % . وزيت الجفت هذا ذو لون أخضر غامق . يُستخدم في سورية في صناعة نوع خاص من الصابون (ذو لون أخضر) بعد خلطه بنسب معينة من زيت الغار وللصابون الناتج رائحة خاصة . كما تشتهر بهذا النوع من الصابون مدينة حلب ، ومنطقة كسب في شمال سورية .

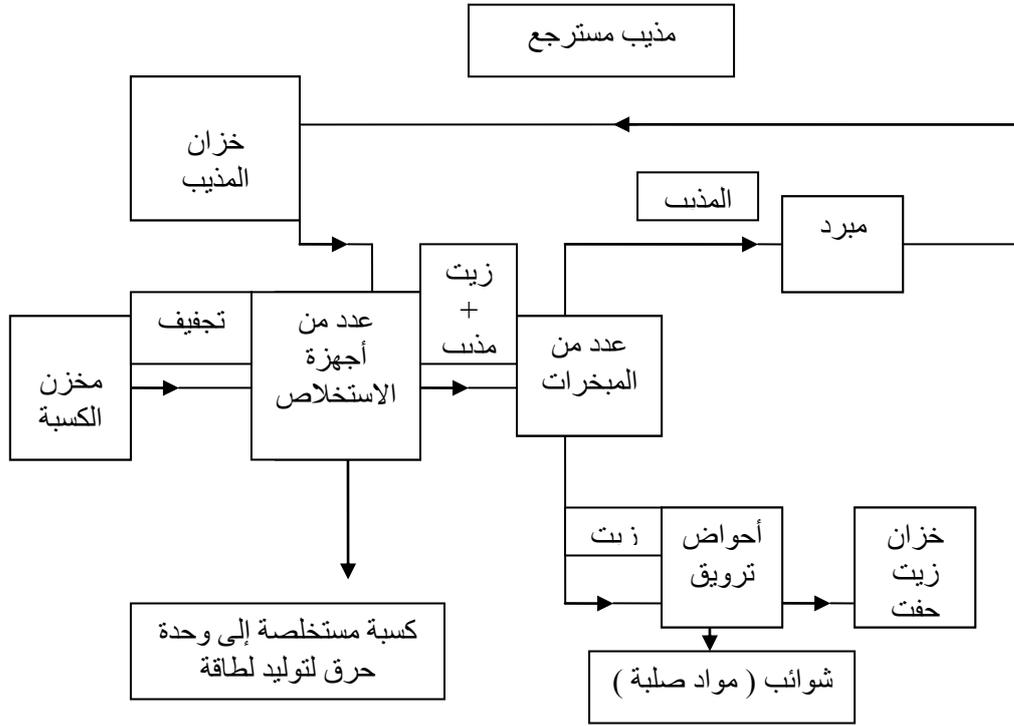
وأخيراً يمكن القول أن زيت الجفت له التركيب التالي في نهاية موسم الاستخلاص :

- 1 - زيت (ثلاثي الجليسريدات) حوالي 37 % .
 - 2 - أحماض حرة (أولئيك ، ستيريك ، بالميتيك) حوالي 60 % في نهاية موسم الاستخلاص .
 - 3 - رطوبة حوالي 2 % .
 - 4 - أجرام 1 % .
- 2- الكسبة المستخلصة :

يبقى في الكسبة التي تم استخلاص الزيت منها حوالي 0.5 - 1 % زيت والتي يستفاد منها في :

- 1- توليد الطاقة البخارية اللازمة في وحدة الاستخلاص .
- 2 - يمكن استخدامها في الحرق لتوليد الطاقة الحرارية في المداجن والمنازل وغيرها .
- 3 - يمكن استخدامها في صناعة نوع من الفحم الفعال .

والمخطط الصندوقي التالي يبين مراحل استخلاص زيت الجفت من نفل الزيتون

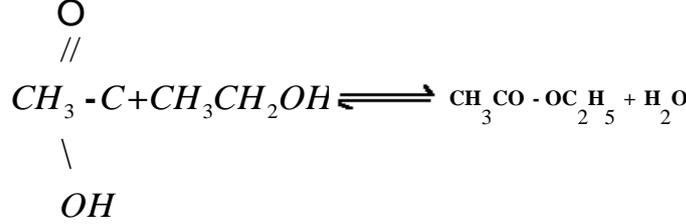


أهمية الأسترة :

تترايد أهمية الإستيرات نظراً لكثرة الطلب على منتجات عملية الأسترة ، ولقد تم تأكيد مبادئ عمليات الأسترة ، وهي مسائل من المعرفة العامة لا تتغير ، لكن التفاصيل المتعلقة بتطبيقاتها تختلف من وقت لآخر ومن وحدة لأخرى . ولا توجد طريقة مطلقاً مفضلة لصناعة إستير معين ، فالخبير الماهر يمكن أن يقرر الطريقة الاقتصادية والسهلة لعملية إنتاج الإستير . لقد تم وصف عمليات التصنيع من أجل العديد من الإستيرات ولكن هذه العمليات كانت تشير كأتمثلة على كيفية تطبيق المبادئ الأساسية .

لقد درست علميات الأسترة بشكل موسع في الكيمياء العضوية والفيزيائية . والأسترة هي أحد التفاعلات الهامة في الكيمياء العضوية التحضيرية وأحد أفضل الأمثلة عن تطبيقات قانون فعل الكتلة .

ويُعرف الإستير أنه المركب الذي يتشكل من استبدال جذر عضوي عوضاً عن أيون الهيدروجين في الحمض العضوي . فإذا ما حصلت الأسترة لحمض ما كحمض الخل بواسطة كحول ما كالإيثانول فإنه يتكون الإستير والماء . وتفاعل الأسترة هذا هو تفاعل عكوسي أي متوازن .



لذلك يجب إزالة الماء من وسط التفاعل بغية توجيه التفاعل نحو تكوين الإستير .

وضع العلماء قياسات صحيحة للتوازن بين المركبات الداخلة في تفاعل أسترة وحددوا نقطة التوازن بين هذه المواد (كحول ، حمض ، إستير ، ماء) ولقد أظهرت النتائج أن التفاعل عكوسي وإن درجة التفاعل تعتمد على نسبة كمية كل من المواد الموجودة في وسط التفاعل وهكذا فقد حددوا ثابت التوازن بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{\text{Ester} \times \text{water}}{\text{Acid} \times \text{alcohol}}$$

و أجروا دراسة قارنوا فيها بين نسبة معدل الأسترة وثابت التوازن باستخدام عدد من الأحماض والكحولات المختلفة . فوجدوا اختلافاً مدهشاً من أجل الكحولات الأحادية والثنائية والثلاثية في كل من المعدل والحد النهائي للأسترة حيث نجد أن الكحولات الأولية لها نفس المعدل البدائي والنهائي تقريباً .

أما الكحولات الثانوية فإنها ذات سرعات أقل من الأحادية ولكنها تختلف فيما بينها أيضاً .

أما الكحولات الثالثية فإنها تبين أن الأسترة ضئيلة جداً وذات معدل نهائي قليل عندها هذه الكحولات تفقد الماء بسهولة وتتحول إلى هيدروكربونات غير مشبعة .

كما وجدوا أنه بزيادة الوزن الجزيئي للحمض يقل معدل التفاعل في البداية بينما يستمر إلى النهاية بمعدل أعلى .

وكمعظم التفاعلات الكيميائية الأخرى فإن سرعة الأسترة تتضاعف بارتفاع درجة الحرارة ولذا يُستخدم التسخين لزيادة سرعة تفاعل الأسترة . على كل حال في أغلب الحالات فإن التسخين لوحده لا يزيد من سرعة تفاعل الأسترة إلى المعدل العملي وخاصة في حالة الكحولات ذات درجات الغليان العالية كالجليسيرول مع الأحماض ذات درجات الغليان المرتفعة أيضاً كحمض الستياريك حيث لا يمكن للأسترة أن تحدث أو تتأثر إلا بإضافة حمض قوي كحمض الكبريت أو وسيط ، والوسيط هنا لا يؤثر على نقطة التوازن في التفاعل وإنما فقط يزيد من معدل الأسترة .

حمض الكبريت يعطي مردود أقل بكثير من حمض كلور الماء يصل إلى النصف . وإذا اعتبر حمض الكبريت ثنائي الوظيفة فإن حمض إيتيل الكبريت وحمض إيتان الكبريت هي من الوسطاء القوية جداً . أيضاً فإن حمض بيركلوريك وحمض الفوسفور لها مواصفات جيدة كوسطاء . وعملياً الحموض السلفونية هي من الوسطاء المطلوبة بسبب معدلها العالي وقابليتها للذوبان في الكحولات والأحماض العالية وعملها التخريبي القليل . وأكثر شيوعاً واستعمالاً باراتولوين سلفونيك أسيد (وسيط تويتشل twitchill) وهو يعتبر من الوسطاء الجيدة .

أما أملاح الأحماض القوية مع الأسس القوية مثل سلفات البوتاسيوم . وأملاح الأحماض القوية مع الأسس الضعيفة فقد جربت كوسائط مثل كلور الزنك الذي يعمل على رفع التأثير الواسطي للأحماض . كما أن إضافة كمية كبيرة من كلور الكالسيوم يساعد في فصل الماء على شكل طبقة كما قيل أن كلور الزنك والقصدير هي وسائط فعالة . براءات أو امتيازات اختراع مسجلة تدعي استخدام صابون الألمنيوم ، الكوبالت ، الرصاص ، المغنيزيوم ، القصدير ، والزنك كوسائط أسترة . الوسطاء التي تتضمن معادن مثل القصدير ، المنغنيز ، البيريموت ، الرصاص ، الفضة ، والنحاس أخيراً . وجد أنها مناسبة لعملية الأسترة والزنك مفضل بشكل خاص ، أيضاً أكاسيد الألمنيوم والرصاص والمغنيزيوم قيل بأنها وسطاء أسترة .

والجدول التالي يبين النسب المئوية لأداء الأحماض المعدنية كوسطاء في تفاعل الأسترة العكسي (تفاعل انقلاب الأسترة) وسوف نشير إلى أن الأحماض القوية جداً لها تأثيرات متساوية تقريباً بينما الأحماض العضوية باستثناء حمض الأوكزاليك هي وسطاء فقيرة .

Acid	معدل الإماهة %	Acid	معدل الإماهة %
Hydro chloric	100	Malonic	2,87
Hydro bromic	89,3	Succinic	0,496
Nitric	91,5	Tartaric	2,30
Sulfuric	54,7	Formic	1,31
Ethyl sulfuric	98,7	Acetic	0,345
Ethane Sulfuric	97,9	chloro acetic	4,3
Benzene Sulfuric	99,0	Di chloro acetic	23,0
Oxalic	17,46	Tri chloro acetic	63,2

المعدات المستعملة في الأسترة والتكرير

بعد أن استعرضنا عملية الأسترة وتمكنا من التوصل إلى الشروط المثلى لحدوث الأسترة وبمردود جيد وهي :

- 1 - تجفيف زيت الجفت المراد أسترته (إزالة الرطوبة منه) .
- 2 - تأمين مزج جيد للمواد المتفاعلة (وسيط , غليسرين , زيت الجفت) .
- 3 - إزالة الماء من وسط التفاعل وهو أهم هذه الشروط .
- 4 - العمل تحت ضغط فراغي وذلك من أجل تبخير الماء المتشكل في درجة حرارة منخفضة نسبياً .
- 5 - درجة حرارة عالية نسبياً حوالي 140 م° .

ومفاعل الأسترة : هو جهاز أسطوانتي الشكل , مزود بملف بخاري للتسخين و خلاط كهربائي وحواجز لتأمين الخلط الجيد مربوط إلى مضخة تفريغ لسحب الماء الناتج عن التفاعل مزود بمقياس لدرجة الحرارة وآخر للضغط الفراغي .

أما بالنسبة لوحدة التكرير فهي تتضمن الأجهزة التالية :

- 1 - مرشح من أجل ترشيح الوسيط .
- 2 - مبادلات حرارية وذلك من أجل خفض درجة حرارة الزيت الناتج إلى درجة الحرارة اللازمة .
- 3 - فاصل الغليسرين الغير متفاعل ويعتمد على فرق الكثافة .
- 4 - مفاعل تعادل وغسيل من النوع الذي يحوي خلاط جيد .
- 5 - خزان لمحلول NaOH .
- 6 - خزان ماء + خزان ماء ملحي .
- 7 - مفاعل إزالة اللون , والمواد المستخدمة من أجل ذلك هي مزيج من الفحم الفعال وترابة التبييض .
- 8 - مرشح ضاغط Filter Press من أجل ترشيح الزيت وتخليصه من الفحم الفعال وترابة الترشيح .
- 9 - مبخر يعمل تحت الفراغ من أجل إزالة الرائحة .
- 10 - خزان للزيت الناتج الخالي من الحموضة الحرة (المعدل والمبيض والمزال الرائحة) .

الفصل الرابع القسم العملي أولاً – التجارب المخبرية

أولاً – تقدير درجة الزيت الخام والمكرر :

يدخل في تقدير درجة الزيت الخام أو المكرر الأمور الثلاث التالية :

أ- الأحماض الدهنية الحرة :

تبين نسبة الأحماض الدهنية المنفردة في الزيت الخام مقدار الفقد المتوقع خلال عملية التكرير وينخفض عادة لسعر الزيت بمقدار معين لكل زيادة قدرها (1 %) من الأحماض الدهنية الحرة المتفق عليها .

ب – اللون :

جرت العادة على اعتبار لون الزيت أساساً لتقدير قيمته لأن الزيوت ذات الألوان الداكنة تحتاج إلى تكاليف إضافية لتحسين لونها ولأن اللون الداكن يكون دليلاً على انخفاض جودة الزيت . وعند تقدير سعر الزيت المكرر توجد حدود لمقارنة الألوان بجهاز اللوفيبوند وعادة يتفق على درجات الألوان قبل أي تعاقد .

ج – الرطوبة والمواد غير القابلة للتصين :

عند بيع بعض الزيوت الخام على أساس الفقد عند التكرير لا يدخل في الاعتبار وجود الرطوبة أو أي شوائب غير ذائبة أما في الزيوت الأخرى مثل زيت البالم (النخيل) فيوجد حد أقصى يبلغ 2 % لا يمكن تجاوزه . ومن المفروض ألا تحتوي الزيوت المكررة أي كمية من الماء أما بالنسبة للدهون والشحوم غير الغذائية والمستخدمة في صناعة الصابون فتؤخذ قيمة معينة لكل من الرطوبة والمواد غير الذائبة والمواد غير القابلة للتصين كحد أعلى تقدر على أساسها الدرجات المختلفة .

ثانياً – الاختبارات الكيميائية للزيوت والدهون :

أ – قرينة التصين :

إن الزيوت والدهون مؤلفة بكاملها من الغليسيريدات الثلاثية . يستنتج من ذلك أنه يمكن تصينها إذا أجريت عليها عملية التصين بواسطة محلول قلوي وفي نهاية العملية يمكن معرفة كمية القلوي المستعمل لذلك . تعطي قرينة التصين فكرة عن الوزن الجزيئي الوسطي للمادة الدسمة وعن طول السلسلة الكربونية للأجزاء الحمضية الدسمة .
وقرينة التصين هي هامة في صناعة الصابون من أجل معرفة كمية القلوي الواجب استعماله للتصين وتتراوح قرينة التصين للمواد الدسمة الطبيعية بين 170 – 260 .

وتعرف قرينة التصين بأنها : عدد الميليغرامات من ماءات البوتاسيوم الضرورية لتصينين غرام واحد من المادة الدسمة وإن الفرق بين قرينة التصين وقرينة الحموضة يدعى بقرينة الإستر وتعبّر عن كمية الإستر الموجودة في الحمض الدسم .

ب – قرينة اليود :

تعتبر قرينة اليود من الخواص الهامة بالنسبة للزيوت المستخدمة في صناعة الدهانات حيث أن تعيين هذه القرينة يحدد مدى قابلية أكسدة هذه المادة (أي تحديد درجة عدم الإشباع) حيث يعبر عن درجة عدم إشباع بما يسمى بقرينة اليود وهي عدد الغرامات من اليود المثبت على 100 غ من المادة المختبرة ويجري تعيين قرينة اليود بحسب الطريقتين التاليتين :
1- طريقة فيكس (Wijs)
2- طريقة هوبل (Hobl) .

ج – قرينة الحموضة :

لقد ذكرنا سابقاً بأن المواد الدسمة تتكون بشكل رئيسي من الغليسيريدات الثلاثية المعتدلة كيميائياً وتحتوي كذلك على كميات متفاوتة من الأحماض الحرة التي تتزايد أحياناً أثناء المعالجة أو التخزين . ومن الطبيعي أن تتأثر المواد الدسمة بنسبة الحموضة الحرة الموجودة فيها . ويمكن تعريف قرينة الحموضة الحرة free Acid Value على أنها عدد الميليغرامات من البوتاس الكاوي اللازمة لتعديل الحموضة الحرة الموجودة في غرام واحد من المادة الدسمة (الزيت) .
ونطبق عادة القانون التالي لحساب قرينة الحموضة الحرة :

$$\text{free Acid value} = \frac{(X - Y)}{W} \times 2.8 = \text{mg / 1 gr of oil}$$

حيث أن : X - كمية القلوي المستهلكة في معايرة عينة الزيت .

Y - كمية القلوي المستهلكة في معايرة الكحول (من أجل تجربة الشاهد) .

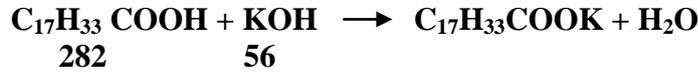
W - وزن عينة الزيت .

ثالثاً – تحديد قرينة الحموضة لعينة زيت الجفت المدروس :

كما رأينا في الفقرة السابقة الطريقة المتبعة في تحديد قرينة الحموضة . أخذنا مثلاً 5 غ من زيت الجفت وأدبناها في 25 سم³ من الكحول الإيثيلي وغلينا المزيج مدة 5 دقائق على حمام مائي ثم بردنا المحلول الناتج وأضفنا ثلاث نقط من الكاشف (فينول فتالين) . ثم أجرينا المعايرة بواسطة القلوي المحضر حديثاً (0.5 n - KOH) فاستهلكنا 22.5 سم³ من البوتاس . ومن أجل تجربة الشاهد عايرنا 25 سم³ من نفس الكحول الإيثيلي المستخدم بواسطة (0.5 n - KOH) واستهلكنا كمية قليلة جداً يمكن إهمالها . وبتطبيق القانون السابق نحصل على قرينة الحموضة لزيت الجفت المدروس :

$$\text{free Acid value} = \frac{22.5}{5} \times 2.8 = 12.6 \text{ mg KOH / 1 gr of oil}$$

ب – إيجاد النسبة المئوية للحموضة الحرة في زيت الجفت المدروس :
إن التفاعل الذي حصل أثناء المعايرة هو التالي وذلك باعتبار الحموضة الحرة الموجودة في زيت
الجفت المدروس مقدره كحمض أوليئيك فقط :



$$\begin{array}{l} 141 \quad 28 \\ 141 \text{ يعادل من الحموضة الحرة } 0.5 \text{ n - KOH } \\ \text{إذن كل } 22.5 \text{ مل من } 0.5 \text{ n - KOH } \\ \text{يعادل من الحموضة الحرة } X \\ \text{كمية الحموضة الحرة في } 5 \text{ غ من زيت الجفت المدروس .} \\ X = \frac{22.5 \times 141}{1} = 3172.5 \text{ mg} \end{array}$$

وبالتالي فإن :

$$\begin{array}{l} 3172.5 \\ \text{كمية الحموضة الحرة في } 1 \text{ غ من زيت الجفت المدروس .} \\ = \frac{3172.5}{5} = 634.5 \text{ mg} \\ \text{أو } 0.6345 \text{ gr} \\ \text{إذن فالنسبة المئوية للحموضة الحرة في زيت الجفت المدروس :} \\ 0.6345 \times 100 = 63.45 \% \end{array}$$

رابعاً – تحديد أنسب ظروف الأسترة :

بعد معايرة الأحماض الحرة الموجودة في زيت الجفت المدروس وجد أن نسبة الحموضة الحرة فيه عالية وهي سبب عدم إمكانية استعماله في العديد من الصناعات , واستعماله كمادة خام في صناعة الصابون فقط . لذلك ارتأينا إجراء عملية أسترة لهذه الأحماض الحرة بواسطة الغليسرين وبوجود وسيط من أكسيد الزنك ZnO بهدف تحويل هذه الأحماض إلى غليسريدات ثلاثية أو ثنائية أو أحادية .

وقد تم استخدام أكسيد الزنك كوسيط في تفاعل الأسترة كونه من الوسائط الجيدة في عملية تفاعل حلمهة الزيوت والحصول على الأحماض الدسمة . وبما أن تفاعل الحلمهة تفاعل عكوس فيمكن استخدامه كوسيط في قلب التفاعل وتكوين الغليسريدات .

عند القيام بتجارب الأسترة المطلوبة لا بد من تحديد كميات المواد المثلى المستخدمة في تفاعل الأسترة , والشروط المثلى الأخرى للتفاعل وهي على النحو التالي :

- 1 – كمية الغليسرين المثلى .
 - 2 – كمية الوسيط المثلى .
 - 3 – درجة الحرارة المناسبة لإعطاء أعلى مردود من الإستر .
 - 4 – مقدار الضغط المناسب لإعطاء أعلى مردود من الإستر .
- وقد حوت التجربة الأولى :
- 1 – 50 غ زيت جفت نسبة الحموضة الحرة فيه 63.45 % وتقابل قرينة الحموضة 12.6 .
 - 2 – 3.45 غ غليسرين نقي وتعادل الكمية المكافئة نظرياً .
 - 3 – 0.5 % وسيط = 0.1586 غ أكسيد الزنك .
- أما عن الجهاز المخبري المستعمل فهو عبارة عن حوالة سعة 250 مل ذات فتحتين :
- الأولى : لإدخال المواد المتفاعلة .

الثانية : توصل إلى مضخة تفريغ (Vacuum) من أجل سحب الماء الناتج عن التفاعل . ومحكمة الإغلاق بسدادة من الفلين تحوي ثقباً لإدخال أنبوب شعري إلى سطح العينة ليعمل كصمام أمان . ويصلها مع مضخة التفريغ نبوب على شكل حرف U يملأ بكلوريد الكالسيوم بهدف امتصاص بخار الماء المسحوب من الحوالة منعاً لوصوله لمضخة التفريغ لتفادي إعطابها .

ملاحظات هامة :

عند تحليل عينة الزيت المستعمل وجد أنها تحوي على نسبة من الرطوبة تتراوح ما بين 1 – 2 % فكان لا بد من تسخين الزيت تحت الفراغ قبل إجراء تفاعل الأسترة من أجل سحب هذه الرطوبة من الزيت لمدة لا تقل عن ساعتين في

درجة حرارة لا تزيد عن 100 م° منعاً لحصول تفاعلات ثانوية للزيت . لأن الرطوبة إذا ما وجدت تؤدي إلى تبلل العامل الوسيط وتثبيط عمله الواسطي مع حدوث فوران للمواد المتفاعلة . وهذا ما يراد تفاديه أثناء العمل .

التجربة الأولى :

في الفترة الأولى من العمل المخبري استخدمنا مضخة تفريغ مائية عادية لأجل سحب الماء الناتج من التفاعل بدلاً من مضخة التفريغ الميكانيكية . وكانت كمية الغليسرين تماماً موافقة للكمية النظرية اللازمة للتفاعل وأجريت كل ساعة عملية معايرة لقرينة الحموضة لمراقبة سير التفاعل . وكانت نتائج التجربة الأولى غير مرضية وهي على النحو التالي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة
1 ساعة	12.320
2 ساعة	12.125
3 ساعة	11.200
4 ساعة	11.200
5 ساعة	11.088
6 ساعة	10.696
7 ساعة	10.472
8 ساعة	10.300
9 ساعة	10.080

التجربة الثانية :

في هذه التجربة ثبتنا كمية الزيت والوسيط . وأخذنا كمية من الغليسرين تزيد بنسبة 10 % عن الكمية النظرية اللازمة للتفاعل . وكانت النتائج غير مرضية أيضاً وكانت كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة
1 ساعة	12.320
2 ساعة	11.200
3 ساعة	11.088
4 ساعة	10.864
5 ساعة	10.640
6 ساعة	10.528
7 ساعة	10.304
8 ساعة	10.080
9 ساعة	10.080

ملاحظة : بالإضافة إلى عدم فعالية المضخة المائية فقد أجريت عمليات التسخين على حمام مائي حيث لم تتجاوز درجة الحرارة 100 م° . هذه النتائج الأولية لم تكن مرضية إذ أن مردود العملية منخفض جداً , لهذا السبب استعويض عن مضخة التفريغ المائية بمضخة تفريغ آلية , وعن الحمام المائي بحمام زيتي ونتيجة لهذه التعديلات ظهرت النتائج بشكلها الإيجابي مع تقدم سرعة التفاعل ويمتاز هذا التعديل بـ :

1 -تفريغ أكبر (العمل تحت ضغط منخفض جداً) .

2 -رفع درجة الحرارة إلى حوالي 140 م° .

بناء على هذه المعطيات في منطلق سير التجارب . والتي نحت بالنتائج المنحى الصحيح والسليم كانت النتائج التالية :

التجربة الأولى :

الكميات المأخوذة :

1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .

2- 3.45 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل .

3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 0.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل .

بعد إضافة الكميات السابقة وتركيب الجهاز المخبري واستعمال مضخة تفريغ آلية Pump – Vacuum وذلك من أجل سحب الماء الناتج عند التفاعل . استمرت التجربة 10 ساعات وخلال هذه المدة تم إجراء معايرة

دورية كل ساعة وذلك لحساب قرينة الحموضة للزيت وبالتالي معرفة النسبة المئوية للحموضة الحرة في الزيت وأنت النتائج كما يلي :

حيث تم أخذ كمية من الزيت مقدارها 5 غ وتمت المعايرة بـ $0.5 n - KOH$

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	12.040	60.630
2 ساعة	11.456	56.790
3 ساعة	10.416	52.450
4 ساعة	9.744	49.060
5 ساعة	8.736	43.990
6 ساعة	8.064	40.600
7 ساعة	6.768	33.840
8 ساعة	5.300	26.500
9 ساعة	4.706	23.680

ملاحظة : آخر نتيجة هي التي تم التوصل إليها , حيث بمرور زمن أكبر من ذلك لم تتغير النتائج .

• التجربة الثانية :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45% .
- 2- 3.795 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 10% زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) ثابتة وتساوي 0.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	11.916	59.780
2 ساعة	11.280	56.680
3 ساعة	9.856	49.630
4 ساعة	9.236	46.530
5 ساعة	8.736	43.990
6 ساعة	6.160	31.020
7 ساعة	5.320	26.790
8 ساعة	4.760	23.970
9 ساعة	3.976	20.020
10 ساعة	3.000	14.940

ملاحظة : آخر نتيجة هي التي تم التوصل إليها , حيث بمرور زمن أكبر من ذلك لم تتغير النتائج .

• التجربة الثالثة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45% .
- 2- 4.14 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 20% زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) ثابتة وتساوي 0.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	11.884	59.770
2 ساعة	11.088	55.830
3 ساعة	9.520	47.940
4 ساعة	8.008	40.320
5 ساعة	6.720	33.840
6 ساعة	5.880	29.610
7 ساعة	4.760	24.970
8 ساعة	4.080	20.304
9 ساعة	3.136	15.792

7.896	2.182	10 ساعة
-------	-------	---------

ملاحظة : آخر نتيجة هي التي تم التوصل إليها , حيث بمرور زمن أكبر من ذلك لم تتغير النتائج .

* التجربة الرابعة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 3.45 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1% من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	11.790	59.220
2 ساعة	9.240	46.530
3 ساعة	8.288	41.730
4 ساعة	6.440	31.430
5 ساعة	5.768	29.046
6 ساعة	5.280	26.508
7 ساعة	3.920	19.740
8 ساعة	2.520	12.690
9 ساعة	1.960	9.870

• التجربة الخامسة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 3.795 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 10 % زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	11.640	58.374
2 ساعة	9.240	46.530
3 ساعة	8.176	41.172
4 ساعة	6.048	30.456
5 ساعة	4.200	21.150
6 ساعة	3.360	16.920
7 ساعة	2.296	11.562
8 ساعة	1.960	9.870
9 ساعة	1.232	6.204

• التجربة السادسة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 4.14 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 20 % زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1% من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

مدة التسخين	قرينة الحموضة	الحموضة الحرة %
1 ساعة	10.640	53.580
2 ساعة	8.792	44.274
3 ساعة	6.888	34.686
4 ساعة	5.768	29.046
5 ساعة	4.120	20.586
6 ساعة	2.576	12.972
7 ساعة	2.016	10.152

5.640	1.120	8 ساعة
4.230	0.840	9 ساعة

• التجربة السابعة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 3.45 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

الحموضة الحرة %	قرينة الحموضة	مدة التسخين
52.452	10.416	1 ساعة
45.120	8.960	2 ساعة
39.480	7.840	3 ساعة
33.840	6.720	4 ساعة
28.482	5.656	5 ساعة
25.380	5.040	6 ساعة
11.844	2.352	7 ساعة
10.434	2.072	8 ساعة
7.050	1.400	9 ساعة

• التجربة الثامنة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 3.795 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 10 % زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

الحموضة الحرة %	قرينة الحموضة	مدة التسخين
45.402	9.016	1 ساعة
38.070	7.560	2 ساعة
31.020	6.160	3 ساعة
24.252	4.816	4 ساعة
15.510	3.080	5 ساعة
11.562	2.296	6 ساعة
9.870	1.960	7 ساعة
8.460	1.680	8 ساعة
2.820	0.560	9 ساعة

• التجربة التاسعة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 4.14 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة في 50 غ من الزيت + 20 % زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 1.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

الحموضة الحرة %	قرينة الحموضة	مدة التسخين
44.556	8.870	1 ساعة
34.968	6.940	2 ساعة
29.892	5.970	3 ساعة
20.304	4.050	4 ساعة
14.100	2.800	5 ساعة
10.152	2.016	6 ساعة
7.332	1.450	7 ساعة
5.640	1.120	8 ساعة

3.666	0.700	9 ساعة
-------	-------	--------

من ملاحظة نتائج التجارب السابقة نجد أن التجربة التي أضيف فيها 1.5 % وسيط من كمية الحموضة الحرة الموجودة في الزيت المستعمل وأخذت فيها زيادة 10 % غليسرين قد أعطت أفضل النتائج لذلك تعتمد كمية غليسرين زيادة مقدارها 10 % ونجرب هذه الكمية مع كمية من الوسيط مقدارها 2 % من كمية الحموضة الحرة في عينة الزيت ونجري هذه التجربة ونقارن نتائجها مع نتائج التجارب السابقة . لتحديد التجربة المثالية الواجب اعتمادها أثناء التصميم .

• التجربة العاشرة :

الكميات المأخوذة :

- 1- 50 غ زيت جفت قرينة حموضته 12.6 , التي تقابل حموضة حرة 63.45 % .
- 2- 3.795 غ غليسرين وهي الكمية اللازمة نظرياً لأسترة الأحماض الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل + 10 % زيادة .
- 3- كمية من الوسيط (أكسيد الزنك) وتساوي 2 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة في 50 غ من الزيت المستعمل . وأنت النتائج كما يلي :

الحموضة الحرة %	قرينة الحموضة	مدة التسخين
53.580	10.640	1 ساعة
45.120	8.960	2 ساعة
40.890	8.120	3 ساعة
35.250	7.000	4 ساعة
31.866	6.328	5 ساعة
25.098	4.970	6 ساعة
18.894	3.752	7 ساعة
12.690	2.520	8 ساعة
5.640	1.120	9 ساعة

ومن مناقشة نتائج جميع التجارب السابقة نجد بأن أفضل النتائج هي نتائج التجربة الثامنة حيث انخفضت قرينة الحموضة إلى 0.56 خلال 9 ساعات والكميات المأخوذة هي 10 % زيادة من الغليسرين مع 1.5 % وسيط من كمية الحموضة الحرة في عينة الزيت لذلك نقول عن هذه التجربة بأنها التجربة المثالية التي يمكن اعتمادها في التصميم .

وفي نهاية جميع التجارب هذه قمنا بجدولة لكافة النتائج , بين قرينة الحموضة وزمن التفاعل لإظهار الفارق ما بين هذه التجارب على ضوء البيانات الموضحة في الجدول التالي الذي وضحت فيه نتائج التجارب النهائية :

قرينة الحموضة									
زمن التفاعل	1	2	3	4	5	6	7	8	9
رقم التجربة									
الأولى	12.040	11.456	10.416	9.744	8.736	8.064	6.768	5.300	4.706
الثانية	11.916	11.28	9.856	4.236	8.736	6.160	5.320	4.760	3.976
الثالثة	11.884	11.088	9.520	8.008	6.720	5.880	4.760	4.080	3.136
الرابعة	11.760	9.240	8.288	6.440	5.768	5.280	3.920	2.520	1.960
الخامسة	11.640	9.240	8.176	6.048	4.200	3.360	2.296	1.960	1.232
السادسة	10.640	8.792	6.888	5.768	4.120	2.576	2.016	1.120	0.840
السابعة	10.416	8.960	7.840	6.720	5.656	5.040	2.352	2.072	1.400
الثامنة	9.016	7.560	6.160	4.816	3.080	2.296	1.960	1.680	0.560
التاسعة	8.870	6.940	5.970	4.050	2.080	2.002	1.450	1.120	0.700
العاشرة	10.640	8.960	8.120	7.000	6.328	4.970	3.752	2.520	1.120

وكذلك قمنا بجدولة لكافة النتائج بين النسبة المئوية للحموضة الحرة وزمن التفاعل لإظهار الفارق ما بين هذه التجارب على ضوء البيانات الموضحة في الجدول التالي الذي وضحت فيه نتائج التجارب النهائية :

الحموضة الحرة %									
زمن التفاعل	1	2	3	4	5	6	7	8	9
رقم التجربة									
الأولى	60.630	56.790	52.450	49.060	43.990	40.600	33.840	26.500	23.680
الثانية	59.780	56.680	49.630	46.530	43.990	31.020	26.790	23.970	20.020
الثالثة	59.770	55.830	47.940	40.320	33.840	29.610	24.970	20.304	15.792
الرابعة	59.220	46.530	41.730	31.430	29.046	26.508	19.740	12.690	9.870
الخامسة	58.374	46.530	41.172	30.456	21.150	16.920	11.562	9.870	6.204
السادسة	53.580	44.274	34.686	29.046	20.586	12.972	10.152	5.640	4.230
السابعة	52.452	45.120	39.480	33.840	28.482	25.380	11.844	10.434	7.050
الثامنة	45.402	38.070	31.020	24.252	15.510	11.562	9.0	8.460	2.820
التاسعة	44.556	34.968	29.892	20.304	14.100	10.152	332	5.640	3.666
العاشرة	53.580	45.120	40.890	35.250	31.866	25.098	18.894	12.69	5.640

من النتائج السابقة نستنتج أن أفضل الشروط لأسترة الزيت الجفتي هي :

- 1- درجة حرارة 140 درجة مئوية .
- 2- كمية الجليسرين : هي الكمية اللازمة للتفاعل نظرياً مع زيادة قدرها 10 % .
- 3- كمية الوسيط (أكسيد الزنك) : 1.5 % من وزن الأحماض الحرة في الزيت .

الفصل الخامس

الطريقة الصناعية المختارة لتحويل زيت الجفت إلى زيت صالح للاستخدامات الغذائية

إن الطريقة المثلى التي اخترناها بالاعتماد على نتائج تجاربنا العملية ونقترح تطبيقها صناعياً لتحويل 20.000 طن من زيت الجفت إلى زيت صالح للاستعمالات الغذائية هي :

أسترة زيت الجفت بواسطة الجليسرين بوجود وسيط من أكسيد الزنك وعند درجة حرارة 140 م° وضغط منخفض قدره 100 ملم زئبقي ونسب المواد الداخلة في التفاعل هي :

- 1- نسبة الجليسرين تساوي الكمية المكافئة للحموضة الحرة الموجودة في الزيت مع زيادة 10 % من الكمية المكافئة
- 2- كمية الوسيط 1.5 % من كمية الحموضة الحرة الموجودة .

هذه النسب أخذت من أفضل نتيجة للتجارب حيث أن نسبة الحموضة الحرة المتبقية في الزيت الناتج تصل إلى 2.82 % .

أيضاً من الناحية الاقتصادية كانت أفضل من استخدام جليسرين بزيادة 20 % ووسيط 2 % .

مراحل إجراء العملية :

- 1- نمزج زيوت الجفت المختلفة المصادر في مفاعل (خلاط) عند الدرجة العادية من الحرارة وذلك من أجل تأمين تجانس أكبر بالنسبة للشوائب الموجودة في الزيت (مواد صلبة , رطوبة , مواد غير غليسيريدية ..) أيضاً من أجل الحصول على زيت ذو نسبة حموضة حرة واحدة .
- 2- نسخن الزيت المتجانس ببخار غير مباشر وتحت الفراغ وذلك من أجل نزع الرطوبة من الزيت والتي قد تعطل عمل الوسيط على أن لا تزيد الحرارة عن 90 م° .
- 3- وبعد تمام نزع الرطوبة من الزيت ندخل الوسيط والجليسرين بنسبها المطلوبة إلى المفاعل ونستمر بالتسخين والتحرك تحت الفراغ مع مراقبة درجة الحرارة والضغط .
- 4- نوقف التسخين بالبخار ونبرد الزيت بمبرد مائي حلزوني غير مباشر إلى الدرجة 60 م° وهو تحت الضغط المنخفض حتى لا يتأكسد الزيت .
- 5- نرشح الزيت المؤسّر في مرشحة ضاغطة وذلك بهدف إزالة الوسيط المستخدم .
- 6- وفي خزان الترقيد نصل الجليسرين غير المتفاعل عن طريق فرق الكثافة .
- 7- نأخذ الزيت الناتج من الترقيد إلى مفاعل التعادل لإزالة ما تبقى من الحموضة الحرة التي لم تتأسّر ونفصل السوب ستوك الناتج ثم نغسل عدة مرات بالماء المالح والماء العذب لإزالة أية آثار للصابون .
- 8- نأخذ الزيت المتعادل إلى جهاز إزالة اللون الذي يعمل تحت الفراغ حيث يضاف إليه مزيج الفحم الفعال وتراية الترشيح لإزالة أكبر قدر ممكن من اللون الأخضر الداكن .
- 9- نرشح الزيت من الفحم والتراية بواسطة مرشحة ضاغطة .
- 10- ثم نجري على الزيت المتعادل والمزال اللون عملية إزالة الرائحة .

تكرير الزيت المؤسّر :

لقد شرحنا مفصلاً عملية الأسترة من جميع جوانبها وبقي علينا أن نستعرض عملية تكرير الزيت الخارج من مفاعل الأسترة . وتتضمن مرحلة التكرير ما يلي :

- 1- إزالة الوسيط .
- 2- إزالة الجليسرين الغير متفاعل والذي يؤخذ إلى وحدة تركيز لاستخدامه من جديد .
- 3- إزالة الحموضة الحرة والغسل بالماء .
- 4- إزالة الألوان .
- 5 - إزالة الرائحة .

***إزالة الحموضة (التعديل) والغسيل :**

الزيت الناتج من عملية الأسترة يعتبر زيت خام لأنه يحتوي على نسبة حموضة حرة أعلى من النسبة المقبولة حيث لا يعتبر الزيت صالحاً للأكل إذا ارتفعت نسبة الحموضة عن 0.5 % والهدف من عملية التعديل هو تخفيض تلك النسبة إلى أقل من 0.1 % وقد وجد أن الأحماض الدسمة ذات السلاسل الطويلة لا تسبب طعماً سيئاً للمادة الدسمة , بينما الأحماض الدسمة القصيرة السلاسل تسبب طعماً يشبه طعم الصابون .
وتتأثر عملية التعديل بعدة عوامل أهمها : (درجة الحرارة , زمن البقاء , المزج وشدة التحريك لمزيج المحلول القلوي مع طور المادة الدسمة) .

الطريقة المنقطعة لعملية التعديل :

الجهاز المستخدم والمبين في المخطط التكنولوجي هو عبارة عن وعاء مغلق مقعر من الأسفل استطاعته 20 طن مجهز بقميص , ومحرك يؤمن الاستحلاب اللازم للزيت مع الماء وتوزعها في كامل حجم المحلول .
1- يرش المحلول القلوي وماء الغسل من قمة المفاعل .
2- يتجمع الصابون في الأسفل الذي يطرح بعناية شديدة للتخفيف من حدة ضياع الزيت المعتدل .
3 - المفاعل المغلق يمكن أن يعمل تحت الفراغ وهذا يخدم عملية التبييض .

***إزالة الألوان :**

الطريقة المتبعة لإزالة الألوان هي الإدمصاص بواسطة الفحم الفعال وخاصة بالنسبة للزيوت المرتفعة الثمن ونسبة الفحم الفعال المستخدم (0.1 – 0.4) % وهو يستخدم لإزالة الكوكوس ودمس النخيل وأيضاً لإزالة المركبات العطرية للبلمرة , وتتم العملية بشكل متقطع حيث يوضع الزيت في الجهاز المبين في المخطط التكنولوجي وتجفف بعدها في الفراغ تحت ضغط 27 ملي بار وبدرجة حرارة (80 – 90) م . تترك عدة دقائق تحت الفراغ ثم يسحب الزيت والمادة الدامصة إلى مرشح ضاغط وكعكة الترشيح تحوي (30 – 50) % من الزيت يمكن استخلاصها بالماء الحار أو بالاستخلاص بالهكسان .

***إزالة الرائحة :**

وهي آخر مرحلة من مراحل تكرير الزيت وهي عملية تقطير بخار الماء حيث تفصل فيها المواد الطيارة عن المواد غير الطيارة . وأغلب هذه المواد ذات الروائح والطعم الغير مقبولين هي مركبات ألدهيدية وكيوتونية وتتشكل نتيجة الأكسدة الذاتية أثناء المعالجة والتخزين .