

اپوکسی دارشدن روغن سویا و کلزا

محمد محمدی^۱، علیرضا شاکری^۲* و ژیلایاصغری^۳^۱ شیمی پلیمر دانشگاه گلستان^۲ مهندسی صنایع پلیمر، دانشکده شیمی دانشگاه تهران^۳ شیمی آلی دانشگاه گلستان

تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۸/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۱۱

چکیده:

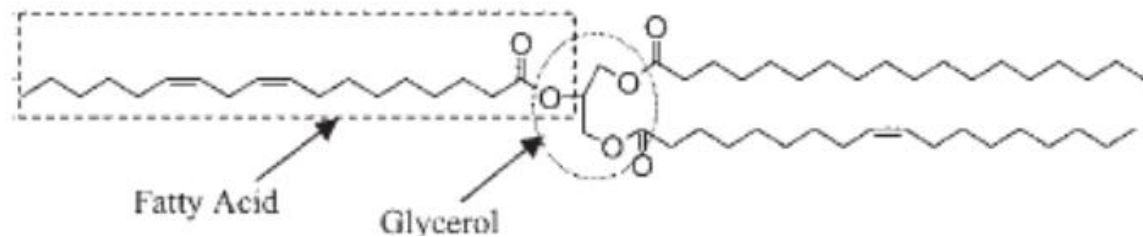
روغن های گیاهی، مواد پایدار، تجدید پذیر و زیست تخریب پذیری هستند که جایگزین مواد پتروشیمی در برخی کاربردها شده اند. روغن های سویا و کلزا حاوی مقادیر بالای اسید چرب هستند که میتوان به اسید اپوکسی چرب تبدیل شوند. روغن سویا شامل ۱۱.۴٪ پالمیتیک اسید، ۳.۷۷٪ استئاریک اسید، ۲۴.۴۸٪ اولئیک اسید، ۴۷.۰۶٪ لنولیک اسید و ۷.۸۷٪ لنولینیک اسید و روغن کلزا حاوی ۳.۹٪ پالمیتیک اسید، ۱.۲۷٪ استئاریک اسید، ۶۴.۲۷٪ اولئیک اسید، ۱۷.۰۹٪ لنولیک اسید و ۸.۸٪ لنولینیک اسید که بوسیله هیدروژن پراکسید به عنوان دهنده اکسیژن اپوکسیده شد. فرمیک اسید به عنوان کاتالیزور استفاده شد. مقدار اضافی از هیدروژن پراکسید برای دستیابی به بالاترین میزان تبدیل ضروری می باشد. بالاترین میزان گروه های اپوکسی برای روغن سویا ۶.۱۱٪ وزنی و برای روغن کلزا ۴.۵۳٪ وزنی بدست آمد. با توجه به انجام واکنش های جانبی باز شدن حلقه اپوکسی امکان پذیر است و بنابراین گروه های هیدروکسی انتهایی با استفاده از طیف سنجی FT-IR قابل مشاهده می باشند. نتایج نشان داد که میزان اپوکسی دار شدن روغن سویا در شرایط یکسان بیشتر از روغن کلزا می باشد که می تواند ناشی از میزان بیشتر پیوند دو گانه در روغن سویا باشد. این تحقیق امیدوار است که به تولید روغن های گیاهی بر پایه اپوکسی در داخل کشور کمک نماید

واژگان کلیدی: روغن سویا، روغن کلزا، اپوکسی دار شدن، روغن سویای اپوکسی دار شده (ESO)، عدد اپوکسی

۱- مقدمه:

بازار روغن های گیاهی مبتنی بر مواد در حال رشد با توجه به مزایای زیست محیطی، اقتصادی و در دسترس بودن آنها مورد توجه قرار گرفته است. روغن های گیاهی مبتنی بر مواد به عنوان ماده سازگار با محیط زیست و تجزیه پذیر هستند که به عنوان کمک کننده به کاهش اثرات گرمای جهانی شناخته شدند [۱]. روغن های گیاهی دارای خواص بسیار عالی هستند که می توانند در تولید مواد با ارزش مانند اپوکسی، پلی آمید، آلکید رزین و پلی یورتان استفاده شوند [۲-۴]. روغن های گیاهی اپوکسیده شده نقش مهمی را به عنوان بلوک های ساختمانی در آماده سازی واسطه های شیمیایی دارا می باشند که پایه و اساس یک دامنه گسترده و وسیع از محصولات به مصرف کنندگان را دارا می باشند [۵-۶]. روغن های تری گلیسرید یکی از مهمترین منابع بیوپلیمرهاست.

تری گلیسرید از گیاهانی مانند سویا، کلزا، نخل و افتاب گردان می تواند مورد استفاده قرار بگیرد. تری گلیسرید متشکل از سه اسید چرب به همراه یک مرکز گلیسرول می باشد [۷].



شکل ۱. ساختار یک تری گلیسرید

سویا و کلزا به عنوان یکی از مهمترین گیاهان روغنی در سطح جهان مطرح می باشند [۷]. چهار فناوری برای تولید اپوکسی ها از مواد روغنی وجود دارد: ۱- اپوکسی دار کردن با اسید های پرکربوکسیلیک که به طور وسیعی در صنعت استفاده می شود که در حضور کاتالیزور های اسیدی یا آنزیمی انجام می شود [۹-۸]. ۲- اپوکسی دار کردن با پراکسید های آلی یا معدنی [۱۱-۱۰]. ۳- اپوکسی دار کردن با هالوهیدرین ها با استفاده از اسیدهای هیپوهالوژن ها و نمک هایشان به عنوان عامل برای اپوکسی دار کردن باندهای دوگانه [۶]. ۴- اپوکسی دار کردن بوسیله ی مولکول اکسیژن (اوزون) [۱۲]. اما در طول اپوکسی دار کردن روغن های گیاهی، از فناوری های موجود ۱ و ۲ یعنی اپوکسی دار کردن به وسیله پراکسید اسیدها و پراکسیدهای آلی معدنی به خاطر تمیزی و کارآمد بودن بیشتر مورد بررسی قرار می گیرند [۱۳]. در این پژوهش با استفاده از پراکسید هیدروژن اپوکسی دار کردن روغن سویا و کلزا در چهار نسبت مولی از $(C=C:H_2O_2)$ و در دو دما و زمان متفاوت انجام شد، ساختار و میزان اپوکسی دارشدن توسط طیف سنجی FT-IR و تهیه عدد اپوکسی به روش تیتراسیون بررسی گردید.

۲- مواد و روش ها:

۲-۱- مواد:

روغن سویا و کلزا از کارخانه سویابین گلستان تهیه شد. فرمیک اسید ۹۸٪ و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ از شرکت مرک برای وکنش اپوکسیداسیون استفاده شدند. اسید استیک گلاسیال، کریستال ویولت و هیدروبرومیک اسید شرکت مرک برای تعیین درصد اپوکسی به روش تیتراسیون انجام شدند.

جهت تعیین ترکیب اسید چرب، آماده سازی روغن بصورت مشتق متیل استر بر اساس استاندارد AOAC با شماره 969/33 و سپس از دستگاه گاز کروماتوگراف SHIMAZU14A مجهز به آشکار کننده شعله ای (FID) و ستون موئین ۳ متری پر شده با

دی اتیلن گلیکول سوکسینات (DEGS) که تحت شرایط حرارت محل تزریق ۲۲۰ درجه سانتی گراد، درجه حرارت ستون برنامه ریزی شده ۱۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد با ۲ درجه سانتی گراد بر دقیقه، درجه حرارت آشکار کننده ۲۵۰ درجه سانتی گراد، سرعت جریان گاز حامل نیتروژن ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه، فشار ۵۰۰ psi مقدار تزریق ۰/۵ ماکرولیتتر مطابق استاندارد AOCS با شماره cele91- استفاده شد [۱۴].

۲-۲- روش تولید روغن سویای اپوکسی دار شده:

ابتدا روغن سویا یا کلزا و اسید فرمیک داخل ظرف واکنش مجهز به همزن مکانیکی ریخته شد و به حمام آب گرم منتقل شد. دمای حمام آب گرم در ۲ ± ۵۰ درجه سانتی گراد در حین هم زدن کنترل شد. برای شروع اپوکسی دار شدن هیدروژن پراکسید تدریجاً در طی نیمه اول زمانی واکنش به محلول اضافه گردید. ۴ نسبت متفاوت از (C=C:H₂O₂) استفاده شد. پس از افزودن تمام پراکسید هیدروژن به داخل مخلوط، واکنش طی نیمه دوم زمانی با هم زدن و کنترل دما در ۲ ± ۵۰ ادامه یافت. بعد از آن مخلوط سرد شد و چند بار بوسیله آب شستشو داده شد تا مقداری از pH اسیدی مخلوط کاسته شود و به pH خنثی نزدیک شود. از دی اتیل اتر جهت جداسازی فراورده روغنی از فاز آب استفاده شد. فراورده نهایی با حرارت کمتر از ۵۰ درجه سانتی گراد در داخل اتو خشک شد.

۲-۳- روش آزمون:

مهمترین خاصیت مواد اپوکسی، محتوای اپوکسی آنهاست. برای تعیین درصد اپوکسی از معادله (۱) استفاده شد.

$$\% \text{epoxy} = \frac{V \times N \times 1.6}{W_m} \quad (1)$$

که در این معادله V حجم محلول تیتر کننده، N نرمالیه محلول و W_m وزن روغن اپوکسی مورد استفاده بر حسب گرم است [۱۵].

۳- بحث و نتایج:

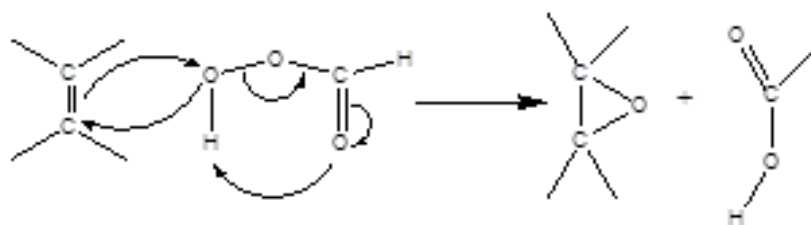
در جدول ۱ ترکیب اسید چرب روغن سویا و کلزا که با استفاده از دستگاه GC بدست آمده است، نشان داده شده است. بالاترین درصد اسید چرب در روغن سویا لنولئیک اسید و به دنبال آن اولئیک اسید، پالمیتیک اسید، لنولینیک اسید و استئاریک

اسید می باشد. در روغن کلزا بالاترین درصد اسید چرب مربوط به اولئیک اسید و به دنبال آن لنولئیک اسید، لنولئیک اسید، پالمیتیک اسید و استئاریک اسید می باشد. با توجه به تعداد پیوند دوگانه موجود در زنجیر اسیدهای چرب میزان غیر اشباعی بودن روغن سویا از روغن کلزا بیشتر می باشد.

جدول ۱. مقدار اسید چرب روغن سویا و کلزا

روغن کلزا	روغن سویا	اسید چرب
۸.۸	۷.۷۸	لینولئیک اسید (۱۸/۲)
۱۷.۰۹	۴۷.۰۶	لینولئیک اسید (۱۸/۲)
۶۴.۲۷	۲۴.۴۸	اولئیک اسید (۱۸/۱)
۱.۲۷	۳.۷۷	استئاریک اسید (۱۸/۰)
۳.۹	۱۱.۴	پالمیتیک اسید (۱۶/۰)

واکنش بین پیوند دوگانه و H_2O_2 در حضور فرمیک اسید در شکل [۲] نمایش داده شده است.



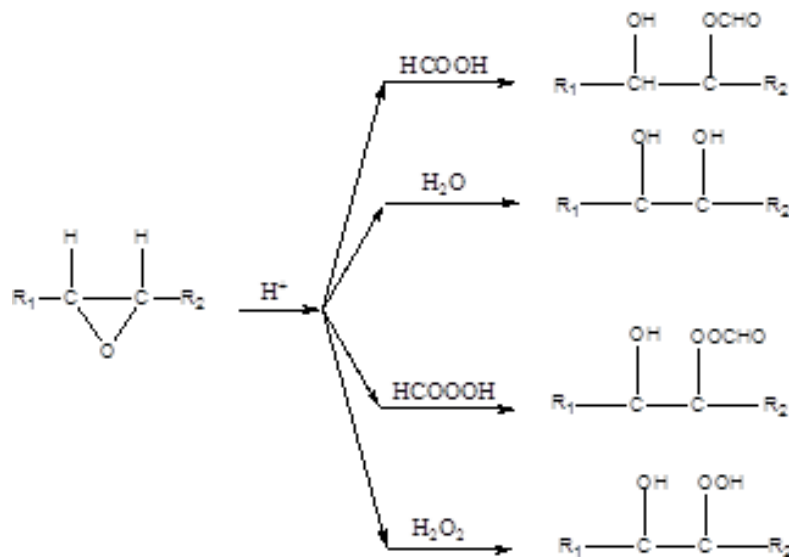
شکل ۲. واکنش اپوکسی دار شدن روغن

مهمترین خاصیت مواد اپوکسی، محتوای اپوکسی آنهاست. با توجه به واکنش های جانبی، باز شدن حلقه اپوکسی و تبدیل شدن آن به گروه های OH، تمام پیوندهای دوگانه به گروه های اپوکسی تبدیل نمی شوند. نتایج بدست آمده از اپوکسیداسیون روغن سویا و کلزا در جدول [۲] آمده است. با توجه به واکنش های جانبی، وجود کاتالیزور و احتمال برگشت واکنش و همچنین ناپایدار بودن حلقه اپوکسی و تبدیل شدن آن به گروه های OH این میزان بدست نمی آید. این واکنش های احتمالی در شکل شماره [۳] نشان داده شده است (براساس محاسبات و حضور پیوند های دوگانه در روغن ها میزان اپوکسی دار شدن کامل روغن سویا ۷/۴٪ و برای روغن کلزا ۵/۴٪ است). بالاترین میزان عدد اپوکسی با مقدار ۶.۱۱٪ برای روغن سویا و ۴.۵۳٪ برای روغن کلزا در نسبت مولی 1 : 1.7 از $(C=C:H_2O_2)$ ، زمان ده ساعت و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد بدست آمد. بدیهی است با توجه به میزان

بیشتر پیوندهای دوگانه روغن سویا نسبت به روغن کلزا میزان اپوکسید شدن در روغن سویا بیشتر از روغن کلزا است. همان طور که در جدول ۲ مشخص می باشد با افزایش میزان (C=C:H₂O₂) از نسبت 1 : 0.8 به 1 : 1.7 میزان اپوکسی دار شدن افزایش می یابد به طوری که عدد اپوکسی برای روغن سویا از ۴.۳۹٪ به ۶.۱۱٪ و برای روغن کلزا از ۳.۳۴٪ به ۴.۵۳٪ در زمان ده ساعت و دمای ۵۰ درجه افزایش می یابد. بنابراین برای رسیدن به مقدار بالای واکنش تبدیل، مقدار اضافی از هیدروژن پراکسید ضروری است. همچنین مشاهده می شود واکنش در زمان ۱۰ h نتایج بهتری نسبت به زمان ۷h از خود نشان می دهد که دلیل آن را میتوان به دادن زمان مناسب و تعداد برخوردهای موثر بین تری گلیسریدها و هیدروژن پراکسید اضافی موجود در مخلوط دانست. درصدهای اپوکسی در دو دمای ۲۵ و ۷۵ نشان دهنده این موضوع است که در این دو دما حلقه های اپوکسی یا تشکیل نمی شوند (دمای ۲۵) یا بعد از تشکیل شدن بر اثر دمای بالا در حضور کاتالیزور باز شده و تشکیل گروه های هیدروکسیل را می دهند (دمای ۷۵) و بنابراین میزان درصد اپوکسی کاهش می یابد.

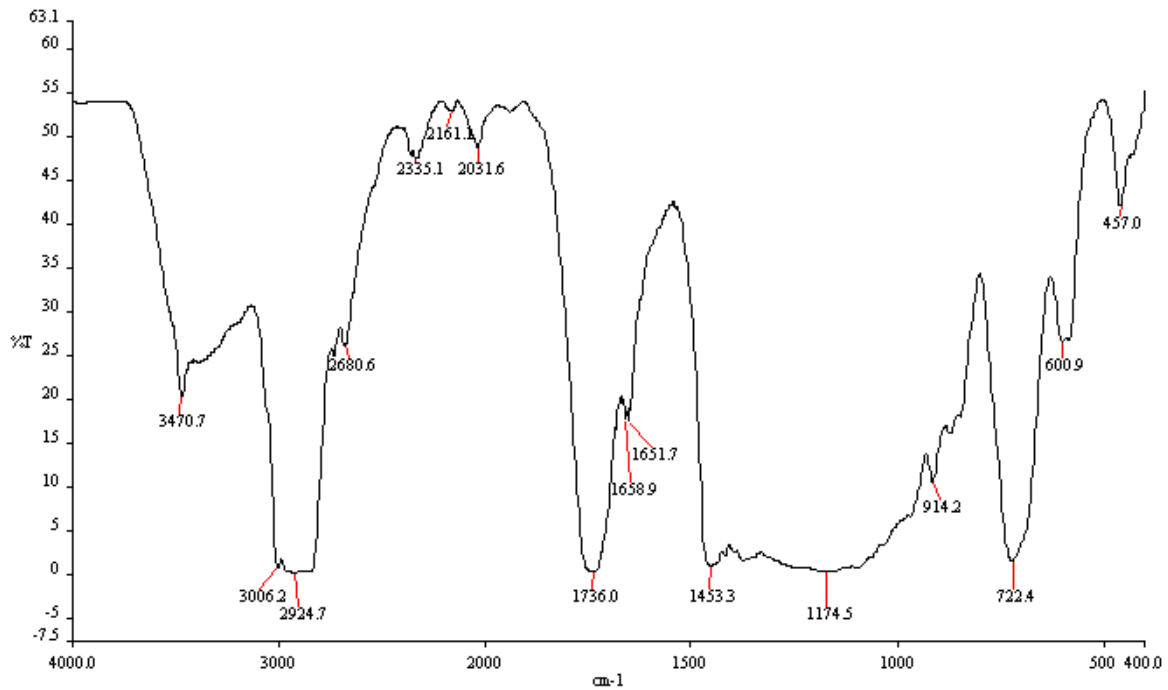
جدول ۲. نتایج اپوکسیداسیون روغن سویا و کلزا

نسبت مولی (C=C:H ₂ O ₂)	دما	در زمان ۱۰h	درصد اپوکسی	در زمان 7 h	درصد اپوکسی
1 : 0.8	۵۰	سویا ۴.۳۹	کلزا ۳.۳۴	سویا ۴.۱۲	کلزا ۳.۲۲
1 : 1	۵۰	۵.۲۰	۳.۵۲	۴.۷۵	۳.۴۲
1 : 1.3	۵۰	۶.۰۶	۴.۱	۵.۲۸	۳.۹۱
1 : 1.7	۵۰	۶.۱۱	۴.۵۳	۵.۴۵	۴.۲۶
1 : 1.7	۲۵	۴.۱۵	۴.۲۵	-----
1 : 1.7	۷۵	۳.۲۰	۴.۱۱	-----

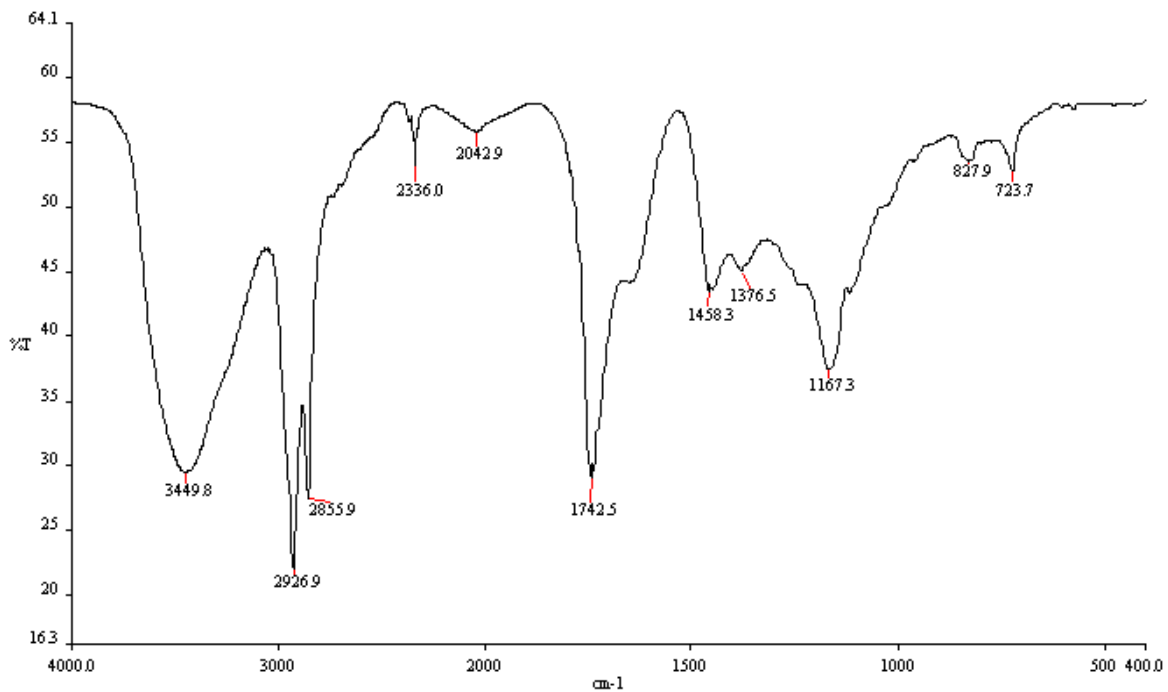


شکل ۳. واکنش های احتمالی حین اپوکسیداسیون

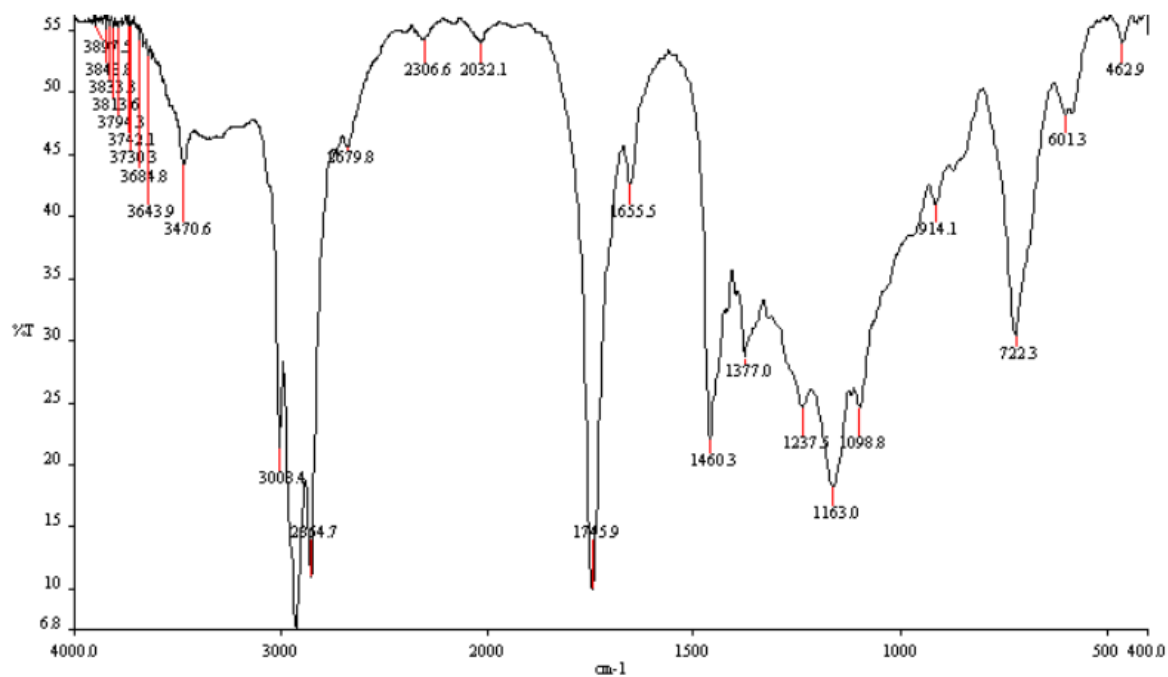
ساختار روغن خام سویا و روغن خام کلزا و روغن سویا و کلزای اپوکسی دار شده بوسیله دستگاه spectrometre FT-IR شرکت Perkinelmer مدل Spectrum RX1 با محدوده ی جذبی طول موج 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} مورد بررسی قرار گرفت و در شکل های [۴] و [۵] و [۶] و [۷] نمایش داده شده است.



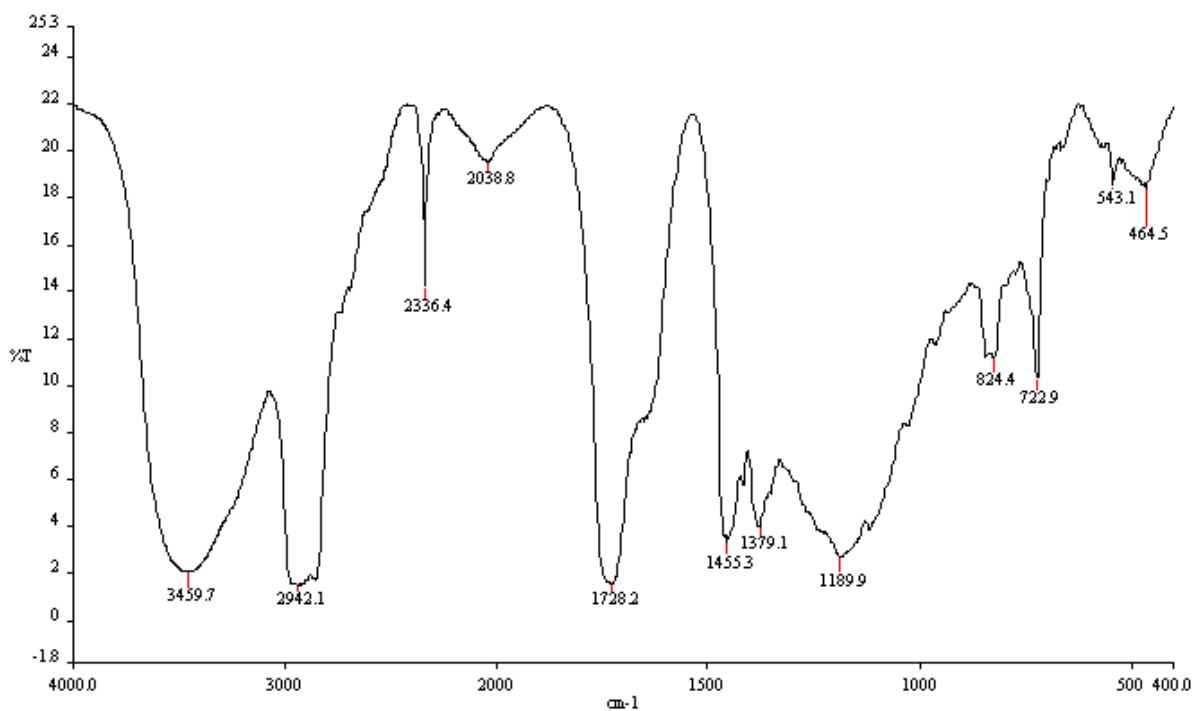
شکل ۴. طیف FT-IR از روغن خام کلزا



شکل ۵. طیف FT-IR از روغن کلزای اپوکسی دار شده



شکل ۶. طیف FT-IR از روغن خام سویا



شکل ۷. طیف FT-IR از روغن سویای اپوکسی دار شده

از مقایسه شکل های ۴ و ۵ و همچنین ۶ و ۷ می توان دریافت که حضور پیک جدید در طیف FT-IR هر دو روغن اپوکسی دار شده در فاصله 823 cm^{-1} تا 843 cm^{-1} نشان دهنده گروه های اپوکسی می باشد که تایید کننده نتیجه موفقیت آمیز واکنش اپوکسی دار شدن روغن های سویا و کلزاست. پیک جدید در ناحیه 3459 cm^{-1} نشان دهنده گروه های هیدروکسیل می باشد که نشانگر این است که گروه های اپوکسی در حین فرایند ممکن است در حضور آب همراه پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی باز شده باشند و واکنش اپوکسی دار شدن بطور کامل انجام نشده باشد .

۴- نتیجه گیری:

زمان، دما و میزان اضافی از پراکسید هیدروژن عوامل مهم در تعیین درصد اپوکسی روغنهای گیاهی می باشد. ۴ نسبت مولی متفاوت از $(C=C:H_2O_2)$ ، دو زمان ۷ و ۱۰ ساعت و سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ سانتی گراد برای اپوکسی دار شدن روغن های سویا و کلزا استفاده شد که بیشترین مقدار اپوکسی بدست آمده در نسبت ۱:۱.۷ از $(C=C:H_2O_2)$ در زمان ده ساعت و دمای 50°C سانتی گراد برای هر دو روغن بدست آمد. میزان اپوکسی دار شدن روغن سویا ۶.۱۱٪ و ۴.۵۳٪ برای روغن کلزا بود که نشان می دهد روغن سویا نسبت به روغن کلزا قابلیت بهتری برای تشکیل حلقه اپوکسی دارا می باشد. مقدار کم اپوکسی دار شدن روغن کلزا قابلیت کاربرد آنرا برای تولید چسب های اپوکسی طبیعی محدود می کند.

Epoxidation of Soybean Oil and Canola oil

Mohammad Mohammadi¹, Alireza Shakeri^{2, *} and Jila Asghari³

¹M.S. student of polymer Chemistry, Golestan University

²Assoc. Prof. School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

³Assistant Prof. Dep. of chemistry, Golestan University

Received: 19 September 2012 Received in revised form: 18 November 2012 Accepted: 1 December 2012

Abstract

The vegetable oil-based epoxy materials are sustainable, renewable and biodegradable materials replacing petrochemical-based epoxy materials in some applications. Soybean oil and canola oil have high contents of unsaturated fatty acids which can be converted to epoxy fatty acids. Soybean oil containing 24.48% oleic acid, 7.87% Linolenic, 3.77% Stearic, 11.4% Palmitic and 47.06% linoleic acid and canola oil containing 64.27% oleic acid, 8.8% Linolenic, 1.27% Stearic, 3.9% Palmitic and 17.09% linoleic acid was epoxidised with hydrogen peroxide as oxygen donor, carrier in presence of catalytic amount of an formic acid. The highest epoxy content of epoxidized Soybean oil (ESO) produced had 6.11% (wt) and The highest epoxy content of epoxidized canola oil ECO produced was 4.75% (wt). A possibly undesirable side reaction was reaction of the epoxy ring opening resulting in hydroxyl functional groups observed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The result showed that the ESO was more than ECO that can related to more unsaturated in soybean oil. This project hopes to help Iran to start producing vegetable oil-based epoxy ourselves.

Keyword: Soybean oil, Canola oil, Epoxidation, Epoxidized Soybean oil (ESO), Epoxy number

*. **Corresponding Author:** School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
E-mail address: Alishakeri44@yahoo.com

۵- مراجع:

- [1] P. Meyer, N. Techaphattana, S. Manundawee and S.Sangkeaw, *Thammasat Int .J. Sc. Tech.* **13** (2008) 1.
- [2] S. Ahmad, SM. Ashraf, E. Sharmin, F. Zafar and A. Hasnat , *Progress in crystal growth and Characterization of Materials*, **45** (2002) 83.
- [3] K. Saremi, T. Tabarsa and A. Shakeri, *Annals of Biological Research*, **3(9)** (2012) 4254.
- [4] SW Levine - *US Patent* 4,719,254, 1988.
- [5] S.G. Ton and W.S. Chow. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49(15)** 2101.
- [6] S.Guenter, R. Rieth and K.T. Rowbottem, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wily –VCH,sixed ed. **12** (2003) 269.
- [7] B. Siavash, J. Carapetian and S. Zare, *Pajouhesh & Sazandegi* , **67** (1995) 95.
- [8] J. Sepulveda, S. Teixeira and U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General*, **318** (2007) 213 .
- [9] W.S.D. Silva, A.A.M. Lapis, P.A.Z. Suarez and A.D.N. Bereno, *Journal of Molecular Catalysis B: enzymatic*, **68(1)** (2011) 98.
- [10] MM. Alavi Nikje, F. Abedinifar and A. Idris *Archives of applied science resrech*, **3 (3)** (2011) 383.
- [11] K.B.Sharpless, S.S.Wsoodard and M.G. Fine, *Pure Appl. Chem*, **55(11)** (1983) 1823.
- [12] V.H.R. de Souza, S.A. Silva, L.P. Ramos and S.F. Zawadzki, *J. AM. OIL. CHEM. SOC.* **89(9)** (2012) 1723.
- [13] V. Vaibhav, V. P. Anand and C. P. Narayan, *Bioresource Tecnol.* **97(12)** (2006) 1365.
- [14] D. Firestone, (1990). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*.15th edn., Arlington, USA.
- [15] A. Shakeri, T. Tabrsa, and M. Tasoji, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **23(1)** (2010) 29.