جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ذي قار / كلية العلوم
قسم الكيمياء

دراسة انتاج وقود الديزل الحيوي من Oedogonium and Duckweed

رسالة مقدمة
إلى
مجلس كلية العلوم – جامعة ذي قار
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة
حلا جابر علي الطائي
بكالوريوس في الكيمياء

٢٠٠٢

بإشراف
أ. م. د أسعد حميد ساير
أ.م .د سليم عذيب محمد

١٤٤٤هـ ٢٠٢٢م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَإِن تَعُدُّواْ نِعۡمَةَ ٱللَّهِ لَا تُحۡصُوهَآۗ إِنَّ ٱللَّهَ لَغَفُورٞ رَّحِيمٞ ﴾

سورة النحل الآية (18)

إقرار المشرفين

نشهد إن إعداد هذه الرسالة الموسومة :

(**دراسة إنتاج وقود الديزل الحيوي من Duckweed and Oedogonium**) قد جرت بإشرافنا في قسم الكيمياء كلية العلوم / جامعة ذي قار وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:

المشرف : أ.م.د أسعد حميد ساير

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

التاريخ : / 12 / 2022

التوقيع :

المشرف : أ.م.د سليم عذيب محمد

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

التاريخ : / 12 / 2022

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصيات المتوافرة أحيلت هذه الرسالة إلى المناقشة لدراستها وإبداء الرأي فيها

رئيس القسم: أ.م. د. محمد عبد الرضا عطوف.

التوقيع :

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ : / 12 / 2022

الإهداء

إلى الروح التي علمتني معنى الفقد؛

إذ ليس الوجع في أيام الفقد الأولى؛

بل حين تأتي الأيام السعيدة ؛

تجد لامكان للسعادة في قلبك ؛

فمن يستطيع مشاركتك بعمق المشاعر وصدقها ؛

قد رحل .....

أمي ثم أمي ثم أمي

أهدي إليكِ ثمرة جهدي المتواضع أمام غيث عطاياكِ

والذي عشته عاماً معك وآخر دون رؤياكِ

وشتان بين الأثنين

رحمك الله يا فقيدة قلبي بقدر حنيني إليكِ

ابنتك حلا

شكر وتقدير

أشكر الله رب العالمين الذي خلق وهدى وسدد الخطى فخرج هذا العمل بعونه وتوفيقه، له الحمد والمنه في المبتدئ والمنتهى. والصلاة والسلام على سيد الخلق المصطفى محمد واله الأطهار. انطلاقا من قوله تعالى : " ومن شكر فإنما يشكر لنفسه " وقول النبي عليه الصلاة والسلام : (لا يشكر الله من لا يشكر الناس).

فإنني أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل لكل من مد يد العون والمساعدة وأخص بالذكر.... أستاذي المشرف (الدكتور أسعد حميد ساير) صاحب الخُلق الرفيع والصبر الجميل الذي غمرني بحسن توجيهه و إرشاده ولم يدخر جهداً ولا وقتاً في الاهتمام و المتابعة طيلة مدة الدراسة والبحث.

وأتقدم بشكري وامتناني لأستاذي المشرف (الدكتور سليم عذيب محمد) الذي تشرفت بإشرافه على إعداد هذه الرسالة. ولم يتوان عن مساعدتي تارة بالتشجيع وأخرى بالنصح والتوجيه. فكانت لملاحظاتهما القيمة وأخلاقهما الطيبة الأثر الكبير في إنجاز العمل، فلهما جزيل الشكر والعرفان والشكر موصول إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء المتمثلة برئيس القسم الأستاذ المساعد الدكتور (محمد عبد الرضا عطوف) لتوفيره مستلزمات الطلبة والمساعدة في الأمور التي من شأنها إن تجعل المختبرات فضاءً مريحاً للدراسة وطلب العلم .

كما أتقدم بجزيل شكري و امتناني إلى حضرة الأستاذة الدكتورة رؤى جعفر الخير الله التدريسية في قسم علوم الحياة / كلية العلوم جامعة ذي قار جميلة الخُلق والروح المتواضعة في تعاملها من قدمت المساعدة برضى ومحبة بلا كلل أو ملل ، بمساعدتها في تشخيص وتصنيف جنس ونوع الطحالب المستخدمة في الدراسة. والشكر إلى حضرة الأستاذ الدكتور حيدر راضي التدريسي في قسم علوم الحياة لتشخيصه العلمي لنبات عدس الماء.

جزيل شكري وامتناني إلى أعز ما ورثت من أغلى ما ملكت ، إخواني الغوالي (محمد وعلي) حفظهما الله. وأخواتي العزيزات (رنا، حنان ، ناهدة ، نور ، صابرين ، رغدة) لسؤالهم واهتمامهم المتواصل الذي شد من عزيمتي أيام الوهن وفقدان الأمل.

بكل محبة أتقدم بجزيل الشكر والامتنان لكل من كانت له مساهمة في مساعدتي وتقف كلماتي خجولة في وصف كرمهم معي ، منكم تعلمت إن القرب ليس بصلة الدم والنسب فقط والتقدير لمن تعزه لا يعرف خارطة الحدود والمحبة عطاء من الله تستحق سجدة الحمد والشكر . حفظكم الله جميعاً ووفقكم لمرضاته ودمتم لي خير أصدقاء وخير سند.

المحتويات

العنوان	الصفحة
فهرس المواضيع	I
فهرس الجداول	II
فهرس الأشكال	III
فهرس المخططات	IV
فهرس المعادلات والقوانين	V
قائمة المختصرات	VI
الخلاصة	VII

فهرس المواضيع

رقم الموضوع	العنوان	الصفحة
	الفصل الأول	**1**
1.1	المقدمة	2
2.1	طاقة الكتلة الحيوية	3
3.1	الوقود الحيوي	3
4.1	أجيال الوقود الحيوي	4
1.4.1	الجيل الأول	4
2.4.1	الجيل الثاني	4
3.4.1	الجيل الثالث	4
4.4.1	الجيل الرابع	5
5.1	أنواع الوقود الحيوي	7
6.1	الزيوت المستخدمة لإنتاج وقود الديزل الحيوي	7
1.6.1	الزيوت الصالحة للأكل	7
2.6.1	الزيوت غير الصالحة للأكل	9
7.1	طرق استخلاص الزيت	14
1.7.1	الاستخلاص الميكانيكي	14
2.7.1	الاستخلاص بالمذيبات التقليدية (استخلاص كيميائي)	14
1.2.7.1	الاستخلاص بمساعدة الموجات فوق الصوتية	15
2.2.7.1	الاستخلاص بمساعدة المايكروويف	16
3.2.7.1	الاستخلاص بالمذيبات المضغوطة	16
4.2.7.1	استخلاص السوائل فوق الحرجة	16
3.7.1	الاستخلاص الانزيمي	17
8.1	تقنيات إنتاج وقود الديزل الحيوي	17
1.8.1	المزج / التخفيف	17
2.8.1	الاستحلاب الدقيق	17
3.8.1	الانحلال الحراري	18
4.8.1	الأسترة التبادلية	20
9.1	العوامل المؤثرة على تفاعل الأسترة	21

1.9.1	تأثير النسبة المولية	21
2.9.1	تأثير درجة الحرارة	22
3.9.1	تأثير تركيز المحفز	22
4.9.1	تأثير وقت التفاعل	23
10.1	المحفزات المستخدمة في تفاعل الأسترة	23
1.10.1	المحفزات المتجانسة	23
2.10.1	المحفزات غير المتجانسة	26
3.10.1	المحفز الحيوي	27
4.10.1	المحفز النانوي	28
2	**الفصل الثاني**	**29**
2.2	مراحل العمل	32
1.2.2	جمع العينات	32
2.2.2	غسل العينة	33
3.2.2	التجفيف والطحن	34
4.2.2	الاستخلاص	34
5.2.2	عملية الأسترة للأحماض الدهنية	37
6.2.2	تشخيص الأحماض الدهنية	38
7.2.2	قياس عينات زيت الطحالب والديزل الحيوي والرواسببجهاز(FT-IR)	38
3	**الفصل الثالث**	**39**
1.3	مقدمة	40
2.3	تقدير النسبة المئوية لإنتاج الزيوت من العينات قيد الدراسة	40
3.3	تشخيص الأحماض الدهنية وفقاً لتقنية GC- FID	41
4.3	تقدير خصائص وقود الديزل الحيوي	45
5.3	تفسير القيم المحسوبة في الجدول (3-4) لخصائص الديزل الحيوي والتي تم الحصول عليها بتطبيق المعادلات الرياضية	46
1.4.3	العدد السيتاني	46
2.4.3	الرقم اليودي	47
3.4.3	الكثافة	47
4.4.3	اللزوجة الحركية	47
5.4.3	نقطة توصيل المرشح البارد	48
6.4.3	الاستقرار التأكسدي	48
7.4.3	القيمة الحرارية	48
6.3	قياس عينات زيت الطحلب والديزل الحيوي والرواسب بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء	49
الاستنتاجات		55
التوصيات		56
المصادر		57
Abstract		A

فهرس الجداول

رقم الجدول	العنوان	رقم الصفحة
1.1	مزايا وعيوب الأجيال الأربعة من الوقود الحيوي	5
2.1	بعض من مصادر الزيوت الصالحة للأكل لإنتاج وقود الديزل الحيوي	8
3.1	المواد الخام لإنتاج وقود الديزل الحيوي من الجيل الأول	8
4.1	النسبة المئوية لمحتوى الكتلة الحيوية من الزيت لبعض النباتات غير الصالحة للأكل	9
5.1	مصادر الزيوت النباتية غير الصالحة للأكل كمواد وسيطة منخفضة التكلفة لإنتاج وقود الديزل الحيوي عن طريق تفاعل الأسترة	10
6.1	دراسات حول زيوت الطهي المستخدمة كمواد وسيطة لإنتاج وقود الديزل الحيوي عن طريق تفاعل الأسترة	11
7.1	نتائج دراسات لإنتاج وقود الديزل الحيوي من نفايات الدهون/ الزيوت الحيوانية عبر تفاعل الاسترة	11
8.1	النسبة المئوية لمحتوى الزيت في الكتلة الحيوية لبعض أنواع الطحالب الدقيقة والكبيرة	12
9.1	نتائج دراسات لإنتاج وقود الديزل الحيوي لأنواع مختلفة من الطحالب الدقيقة 2019	13
10.1	سلالات الطحالب الكبيرة المستخدمة لإنتاج الوقود الحيوي	13
1.2	الأجهزة المستخدمة في الدراسة	31
2.2	المذيبات الكيميائية المستخدمة	31
a 1.3	بيانات استخلاص الزيت لطحلب Oedogonium	40
b 1.3	بيانات استخلاص الزيت لنبات عدس الماء	41
2.3	بيانات تحليل GC-FID للأحماض الدهنية الموجودة في طحلب Oedogonium وDuckweed	43
3.3	نسبة الأحماض الدهنية المشبعة والأحادية غير المشبعة والمتعددة غير المشبعة للعينات قيد الدراسة	44
4.3	مقارنة خصائص وقود الديزل الحيوي لطحلب Oedogonium ونبات Duckweed بمعايير وقود الديزل الحيوي الدولية	46
5.3	تفسير حزم المستخلص لزيت نبات عدس الماء (Duckweed) وطحلب Oedogonium	50
6.3	تفسير حزم الديزل الحيوي لنبات عدس الماء (Duckweed) وطحلب الـ Oedogonium	51
7.3	تفسير حزم الرواسب للديزل الحيوي لنبات عدس الماء (Duckweed) وطحلب Oedogonium	52

فهرس الأشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
1.2	النبات المائي (عدس الماء) الذي تم جمعه من محطة أر يدو في مدينة الناصرية/محافظة ذي قار	32
2.2	أحواض محطة الصرف الصحي في محافظة النجف التي جمعت منها عينات الطحالب	32
3.2	صور العينات قيد الدراسة بعد الغسل	33
4.2	صور العينات قيد الدراسة بعد التجفيف	34
5.2	مراحل الاستخلاص بجهاز Soxhlet	35
6.2	مراحل الاستخلاص بمساعدة الموجات فوق الصوتية	36
7.2	تفاعل الأسترة	37
1.3	تحليل طيفي كروماتوغرافي لنبات عدس الماء وطحلب Oedogonium	42
2.3	قياسات IR لطحلب Oedogonium	53
3.3	قياسات IR لنبات عدس الماء (Duckweed)	54

فهرس المخططات

رقم المخطط	العنوان	الصفحة
1.1	ميكانيكية الانحلال الحراري للدهون الثلاثية	19
2.1	خطوات تفاعل الأسترة التبادلية	20
3.1	ميكانيكية تفاعل الأسترة المحفز بمحفز قلوي متجانس	25
4.1	ميكانيكية تفاعل الأسترة المحفز بمحفز حامضي متجانس	26
1.2	ملخص خطوات العمل	30

فهرس المعادلات والقوانين

الرقم	العنوان	الصفحة
1.1	المعادلة العامة لإنتاج وقود الديزل الحيوي	20
2.1	معادلة تفاعل تصبن الأحماض الدهنية الحرة	24
3.1	معادلة تفاعل التحلل المائي للدهون الثلاثية	24
1.3	قانون حساب النسبة المئوية للزيت	40
2.3	قانون حساب وزن الزيت	40
3.3	قانون حساب معدل عدم التشبع	45

قائمة المختصرات

المختصر	المصطلح
TAG	Triacylglycerol
FA	Fatty acid
PUFA	Polyunsaturated fatty acid
MUFA	Monounsatuarated fatty acid
SFA	Satuarated fatty acid
IUPAC	International Union of Pure and applied chemistry
FAME	Fatty acid methyl ester
CFPP	Cold filter plugging point
OS	Oxidation Stability
FFA	Free fatty acid
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN 14111	European Standards
NS	Not specified
C_{FA}	Mass percentage of each fatty acid species in the lipids (% by mass)
M_{FA}	Number of carbon –carbon double bonds of each fatty acidspecies in lipids.

الخلاصة

هدفت هذه الدراسة لاستعمال مواد أولية كمصادر لإنتاج وقود حيوي سائل (الديزل الحيوي) من الطحالب والنباتات المائية التي تنمو طبيعياً في مياه الصرف الصحي وبالتحديد الطحالب كبيرة الأوديكونيوم (Oedogonium) والنبات المائي (Duckweed) عدس الماء تمثل هذه المصادر مجالاً مهماً لاستغلال المغذيات المتوفرة في مياه الصرف الصحي لتحقيق فائدتين في وقت واحد وهي تنقية المياه من العناصر الثقيلة والمواد السامة قبل إطلاقها للمسطحات المائية والحصول على مورد رخيص للكتلة الحيوية يمكن الاستفادة منه في تطبيقات عديدة منها إنتاج الوقود الحيوي. إذ جمعت الكتلة الحيوية الرطبة المتمثلة بطحلب الأوديكونيوم ونبات عدس الماء وجففت بدرجة حرارة الغرفة بعدها طحنت الكتلة الحيوية الجافة لغرض استخلاص الزيت وهو المادة الخام لوقود الديزل الحيوي.

تم الاستخلاص بأربع طرق شائعة شملت (سوكسلت ، مزيج مذيب الكلورو فورم والميثانول بإستعمال الموجات فوق الصوتية ، فولش ، بلاي وداير) وأعطت طريقة الاستخلاص بمزيج مذيب الاستخلاص كلوروفورم ميثانول (1:2) بإستعمال الموجات فوق الصوتية أعلى نسبة استخلاص ، حيث كانت 22 % للزيت المستخلص من 1غرام (Oedogonium) و 25 % للزيت المستخلص من 1غرام لنبات عدس الماء. بعد الاستخلاص أجري تفاعل الأسترة باستخدام محفز قاعدي (هيدروكسيد الصوديوم) بعد انتهاء وقت التفاعل تم تشخيص الأحماض الدهنية لوقود الديزل الحيوي المنتج من تفاعل الأسترة بتقنية GC-FID حيث تلعب تركيبة الأحماض الدهنية دوراً مهماً في تشخيص مدى ملائمة أسترات الأحماض الدهنية الناتجة كوقود ديزل حيوي.

أشارت بيانات الGC-FID إلى تفوق نبات عدس الماء في نسبة الأحماض الدهنية الكلية التي بلغت 69.09 % بينما في طحلب الأوديكونيوم 63.89 %. كانت نسبة الأحماض الدهنية المشبعة والأحادية غير المشبعة والمتعددة غير المشبعة لنبات عدس الماء والأوديكونيوم على التوالي هي (30.62 % ، 5.87 % ، 32.59 %) (28.74 % ،14.57 % ، 20.58 %) وبذلك تكون النسبة المئوية للأحماض الدهنية المشبعة نسبةً للأحماض الكلية في العينتين هي (44.33 %) والأحماض الدهنية غير المشبعة (66 .55%) لنبات عدس الماء ولطحلب الأوديكونيوم (44.98 % ،55.01%) . تم استخدام تقنية FT-IR للتحري عن تفاعل الأسترة ومتابعة الحزم الخاصة بالمجاميع الوظيفية قبل وبعد التفاعل.

إستعملت المعادلات الرياضية الموثوقة لتخمين خصائص وقود الديزل الحيوي وهي طريقة قياس مباشرة ومتبعة في العديد من الدراسات لاختصار الوقت والجهد لفحص الأنواع العديدة من المصادر المقترحة لإنتاج وقود الديزل الحيوي كانت القيم للخواص المقاسة مطابقة للمواصفات العالمية الأمريكية والأوربية. ماعدا خاصية التدفق البارد أعطت قيمة أوطأ للتشغيل في الطقس البارد وهذا يدل على ملائمة الديزل المنتج من هذين المصدرين للاستخدام في الأجواء الحارة. وبالتالي خلصت هذه الدراسة لإمكانية إنتاج وقود الديزل الحيوي من طحلب الأوديكونيوم ونبات عدس الماء . تعتبر هذه الدراسة هي الأولى من نوعها محلياً التي استعملت نبات عدس الماء في إنتاج وقود الديزل الحيوي.

الفصل الأول

المقدمة

1.1 المقدمة Introduction

مع النمو السكاني المتزايد من المتوقع أن يصل تعداد سكان العالم إلى 9.8 مليار نسمة بحلول عام 2050، والى 11.2 مليار نسمة بحلول عام 2100[1]. هنالك حاجة إلى إنتاج كميات كبيرة من الوقود لغرض توفير متطلبات الطاقة في السنوات القادمة [2]. زيادة الطلب على توليد الطاقة والمرتبط طردياً بزيادة انبعاث الغازات المسببة للاحتباس الحراري اذا كان الاعتماد في توليد الطاقة يقتصر على الوقود التقليدي كالفحم والنفط ومشتقاته فأن ذلك يتطلب التدخل والمعالجة عن طريق استخدام مصادر جديدة للطاقة والتي يمكن أن تقلل انبعاث غازات الاحتباس الحراري إلى الغلاف الجوي التي يساهم فيها الوقود الأحفوري والعمليات الصناعية إلى حد كبير[3].

فالغازات الدفيئة هي غازات طبيعية ومن مكونات الغلاف الجوي (O_3،CO_2،N_2O، $H_2O_{(g)}$) تمتص هذه الغازات جزء من الأشعة تحت الحمراء التي تنبعث من سطح الأرض وتحتفظ بها في الغلاف الجوي للأرض وبذلك ، تلعب دوراً مهماً في الحفاظ على درجة حرارة سطح الأرض ضمن معدلها الطبيعي . وبدون هذه الغازات والميكانيكية والطريقة التي وصفت للحفاظ على الحرارة تصل درجة الحرارة إلى 15 و 19 درجة تحت الصفر وهذا يزيد من صعوبة الحياة على كوكب الأرض أن لم يجعلها مستحيلة [4].

مع التقدم الصناعي الهائل والاعتماد بصورة كلية على الوقود الأحفوري كمصدر توليد طاقة أساسي أدى هذا إلى انبعاث كميات كبيرة من الغازات الدفيئة تفوق المستوى الطبيعي الذي يحتاجه الغلاف الجوي فبدأت درجة حرارة سطح الأرض بالارتفاع [5]، وهذا ما يعرف بظاهرة الاحتباس الحراري . يمكن أن يعرف الاحتباس الحراري بأنه الزيادة التدريجية في درجة حرارة الطبقة السفلى من الغلاف الجوي المحيط بالأرض بسبب زيادة انبعاث الغازات الدفيئة [6]. يعتقد العلماء أن الاحتباس الحراري يحدث عندما يتسبب الإنسان في حرق الوقود والإنتاج المفرط (فوق المستوى الطبيعي) لغاز CO_2 ومركبات أخرى (الميثان، بخار الماء، غاز النيتروجين) [7] ، مما يترتب عليه العديد من الآثار السلبية ومنها :ارتفاع درجة حرارة الأرض، ارتفاع درجة حرارة المحيطات بشكل مفاجئ مما يرفع من معدلات التبخر فتتكثف السحب سريعاً وتتساقط الأمطار بشكل غزير ويعرف هذا بظاهرة النينو، الفيضانات الأعاصير، ذوبان الجليد، ارتفاع منسوب سطح البحر[8] والعديد من التأثير الأخرى.

لمعالجة الطلب المتزايد على الطاقة والذي يأتي بصورة طبيعية لزيادة التمدن للبشرية وبنفس الوقت الحد أو تقليل مسببات ظاهرة الاحتباس الحراري لجأ العلماء المختصون للبحث عن مصادر طاقة بديلة متجددة وصديقة للبيئة (الطاقة المتجددة). الطاقة المتجددة هي الطاقة المستمدة من موارد طبيعية والتي تتجدد باستمرار أو لا تنفذ ولا تحتاج معظمها لمخازن لخزن المادة الأولية. تختلف مصادر الطاقات المتجددة جوهرياً عن مصادر الوقود الأحفوري (البترول ،الفحم ،الغاز الطبيعي) والوقود النووي، لا تطلق مصادر الطاقة المتجددة عند إنتاجها للطاقة مخلفات كالغازات الدفيئة أو تطلق بكميات قليلة وبذلك لا تسهم بزيادة الاحتباس الحراري[9].

هناك العديد من أنواع الطاقات المتجددة التي استخدمت بصورة متباينة في أنحاء مختلفة من العالم وحسب الظروف الجوية المناسبة لكل نوع من الأنواع المهمة والأكثر استخداماً من الطاقات

المتجددة هي : طاقة الرياح (Wind Energy) الطاقة الكهرومائية (Hydropower Energy) الطاقة الشمسية (Solar Energy) وطاقة الكتلة الحيوية (Biomass Energy)

2.1 طاقة الكتلة الحيوية Biomass Energy

طاقة الكتلة الحيوية هي واحدة من أقدم مصادر الطاقة [10]. يمكن استخدامها بشكل مباشر(حرق الأخشاب للتدفئة والطهي) أو بشكل غير مباشر عن طريق تحويلها إلى وقود سائل أو غازي (الكحول من محاصيل السكر أو الغاز الحيوي من نفايات الحيوانات) [11]. تم التركيز على الكتلة الحيوية كمصدر بديل للطاقة، لأنها مورد متجدد ومنظم لثاني أوكسيد الكاربون في الغلاف الجوي من خلال عملية التمثيل الضوئي. اذا نمت الكتلة الحيوية بطريقة مستدامة فان احتراقها ليس له تأثير على توازن ثاني أوكسيد الكاربون في الغلاف الجوي ذلك نتيجة لأن ثاني أوكسيد الكاربون المنبعث من حرق الكتلة الحيوية يقابله ثاني أوكسيد الكاربون المستهلك في عملية التمثيل الضوئي[12]. تحتوي الكتلة الحيوية الجافة في الغالب على العناصر C، H، O بنسبة 1: 1.4 : 0.6 على التوالي، مع الصيغة الكيميائية $[C_1H_{1.4}O_{0.6}]_n$ كبوليمر كربوهيدرات. تحتل الكتلة الحيوية المرتبة الرابعة كمورد للطاقة، حيث توفر ما يقرب من 14 % من احتياجات العالم من الطاقة [13].

تتنوع مصادر الكتلة الحيوية لتشمل العديد من الأنواع المختلفة منها :النفايات الصناعية ،المخلفات الزراعية ، المحاصيل الخشبية ، محاصيل الأعلاف ، محاصيل السكر، محاصيل النشا، الأعشاب ،النفايات الصلبة البلدية، النفايات الحيوانية، النباتات المائية، والطحالب [14]. المكونات الكيميائية للكتلة الحيوية متنوعة إلى حد كبير. على سبيل المثال، تتكون المخلفات ذات الأصل النباتي بشكل رئيسي من (Cellulose , Hemicellulose ,Lignin) بنسب متفاوتة في حين أن فضلات الماشية غنية بالبروتينات وتتكون الحبوب بشكل أساسي من النشا [15].

ينتج عن احتراق الكتلة الحيوية كمية أقل بكثير من أكاسيد النتروجين وثاني أوكسيد الكبريت مقارنة بحرق الوقود الأحفوري استخدام وقود الكتلة الحيوية بشكل مبرمج ومستدام يساهم في خفض مستويات ثاني أوكسيد الكاربون لذلك يقلل استخدامه من مشاكل التلوث والاحتباس الحراري[16].

3.1 الوقود الحيوي Biofuel

استخدام مصطلح الوقود الأحفوري للإشارة إلى وقود (الفحم ،النفط والغاز الطبيعي) والذي تكون من بقايا النباتات والحيوانات المدفونة تحت سطح الأرض لملايين السنين[17]. في السبعينات بدأ استخدام مصطلح الوقود الحيوي وتم تعريفه على انه وقود صلب أو سائل أو غاز يتم إنتاجه في الغالب من الكتلة الحيوية كمصدر بديل للطاقة، لتقليل انبعاث الغازات الدفيئة في الغلاف الجوي ومكافحة ظاهرة الاحتباس الحراري[18]. للوقود الحيوي أربع سمات رئيسية والتي ساهمت في دعم وتعزيز سياسات استخدام الوقود الحيوي في العديد من البلدان. يمكن إدراج هذه الصفات بصورة مختصرة كما في أدناه :

1. الوقود الحيوي قادر على التجديد، يمكن تجديد الطاقة المستمدة من الوقود الحيوي بمعدل أسرع من الطاقة المستهلكة ،إمدادات الوقود الأحفوري مقيدة بالمخزون الاحتياطي، في حين يمكن إنتاج الوقود الحيوي من مصدر للطاقة المتجددة (الكتلة الحيوية) [19].
2. يساهم استخدام الوقود الحيوي في تأمين النقص المتزايد في الطاقة نتيجة الطلب المتزايد عليها[20].
3.احتراق الوقود الحيوي لغرض توليد الطاقة يبعث غازات دفيئة أقل مما يبعثه الوقود الأحفوري[21]
4. يساهم في خلق فرص عمل جديدة ومصادر دخل جديدة [22].

4.1 أجيال الوقود الحيوي Biofuel generations

1.4.1 الجيل الأول First generation

تم إنتاج الوقود الحيوي من الجيل الأول مباشرة من المحاصيل الغذائية (الثمار والحبوب)، أكثر المواد الأولية استخداماً هي : الذرة وقصب السكر والقمح والنباتات الزيتية [23]. الوقود المنتج من الجيل الأول يشمل الإيثانول الحيوي وينتج عن طريق تخمير النشا أو السكريات والديزل الحيوي وينتج عن طريق الأسترة التبادلية للمحاصيل الزيتية [24].

من سلبيات هذه الأنواع من الوقود أنها غير قادرة على المنافسة من حيث التكلفة مع أنواع الوقود الأحفوري، وكذلك من غير الممكن إنتاج ما يكفي من الوقود الحيوي دون تهديد الإمدادات الغذائية ومعنى ذلك التأثير على الأمن الغذائي والذي يأتي بدرجة اهم من توفير الطاقة [25].

2.4.1 الجيل الثاني Second generation

يعرف أيضاً بالوقود المتقدم[26]، ويمكن إنتاجه من المحاصيل الزراعية والأجزاء النباتية غير الغذائية والتي تسمى بالكتلة الحيوية (Lignocellulose) ، وهي الجزء الخشبي من النباتات التي لايستهلكه الإنسان كغذاء وبذلك لا يهدد الأمن الغذائي[27]. تتكون من ارتباط المواد التالية (Cellulose، hemicellulos، lignin) كيميائياً بواسطة قوى غير تساهمية أو روابط تساهمية وتمثل تقريباً نصف المادة النباتية الناتجة من عملية التمثيل الضوئي وأكثر الموارد العضوية المتجددة على وجه الأرض[28].

3.4.1 الجيل الثالث Third generation

لغرض إنتاج الطاقة، يستخدم الجيل الثالث من الوقود الحيوي الكتلة الحيوية المائية مثل الطحالب الكبيرة والطحالب الدقيقة والبكتيريا الزرقاء [29]. الوقود المنتج من الطحالب لديه القدرة على أن يكون وقود المستقبل ويلبي متطلبات الطاقة ،حيث تعتبر الكتلة الحيوية الطحلبية مادة أولية مثالية نظراً لخصائصها المميزة [30]. والتي يدرج بعضها في أدناه :

1. الإنتاجية العالية، الطحالب هي اسرع النباتات نمواً في العالم ولا تتطلب مبيدات مما يوفر بيئة نمو أنظف وانبعاثات أقل[31].
2. لا تتطلب عمليات تنمية وإنتاج الطحالب استخدام الأراضي الخصبة، وبالتالي ليس لها تأثير على الإمدادات الغذائية [32] .
3. لا تتطلب كميات كبيرة من المياه العذبة لتنمو فيها[33] يمكن زراعتها في مياه البحر وحتى في مياه الصرف الصحي ، يمكن زراعة الطحالب بشكل خاص في مياه الصرف الصحي لإزالة الملوثات مثل النتروجين والفسفور والتي يصعب إزالتها[34]. تنمية الطحالب على مياه الصرف الصحي لا يلبي الاحتياجات الغذائية للطحالب فحسب، بل ينظف الماء من الملوثات الخطرة والتي من الممكن أن تدخل إلى المياه والتربة وبالتالي تزيد من مستويات التلوث[35].
4. تستخدم في المنشآت الصناعية لإيقاف انبعاثات غاز ثاني أوكسيد الكاربون وذلك من خلال دمج عملية إنتاج الوقود الحيوي من الطحالب في الصناعات التي تنتج كميات كبيرة من CO_2 كمنتج ثانوي للعملية [36].

4.4.1 الجيل الرابع Fourth generation

مصادر الوقود الحيوي من الجيل الرابع هو الكائنات الحية الدقيقة المعدلة وراثياً مثل الطحالب الدقيقة والخميرة والفطريات والبكتريا الزرقاء [37]. تشكل الهندسة الأيضية للطحالب الأساس لإنتاج الجيل الرابع من الوقود الحيوي والتي بإمكانها أن تجعل طرق إنتاج الوقود الحيوي كافية لتحل محل الوقود الأحفوري [38]. حيث يتم الحصول على الطحالب بإنتاجية مرتفعة ومع محتوى عالٍ من الدهون وبذلك سيكون لديها القدرة على امتصاص المزيد من ثاني أوكسيد الكاربون. بدأت أبحاث الجيل الرابع من الوقود الحيوي عام 2006[39]. تم تلخيص مزايا وعيوب كل نوع من الوقود الحيوي للأجيال الأربعة في الجدول 1-1.

جدول 1-1 : مزايا وعيوب الأجيال الأربعة من الوقود الحيوي [40, 41,42]

الوقود	المزايا	السلبيات
الجيل الأول	١- قابل للتحلل ٢- توفير أمن الطاقة ٣- المواد الأولية متوفرة بكميات كبيرة ٤- الفوائد البيئية والاجتماعية	١- المنافسة في استخدام الأراضي الزراعية ٢- المزج مع الوقود التقليدي ٣- يتطلب كميات كبيرة من الأسمدة والمياه ومساحة الأرض. ٤- يساهم في ارتفاع أسعار المواد الغذائية بسبب المنافسة مع الغذاء ٥- قد يكون له آثار سلبية على التنوع البيولوجي

الجيل الثاني	١- لا توجد منافسة مع الطعام ٢- استخدام نبات كامل بدلاً من البذور أو الحبوب فقط ، واستخدام المخلفات يعني المزيد من الطاقة المنتجة لكل هكتار من الأرض. ٣- يمكن استخدام الأراضي الهامشية في زراعة المواد الأولية ٤- ارتفاع الإنتاج وانخفاض متطلبات الأرض ٥- المواد الأولية متوفرة بكميات كبيرة ومنخفضة التكلفة ٦- توفير أمن الطاقة ٧- تلبية الفوائد البيئية بنسبة عالية	١- تتطلب مساحات كبيرة من الأراضي. ٢- يتطلب عمليات معقدة ٣- تقنيات التحويل قيد التطوير ٤-عدم وجود تقنيات فعالة للتطبيقات التجارية
الجيل الثالث	١- لا توجد منافسة على الأرض أو الغذاء ٢- تنتج طاقة لكل فدان أكثر من المحاصيل التقليدية ٣- يمكن زراعة الطحالب باستخدام الأرض والمياه غير الصالحة لإنتاج الغذاء. ٤- إنتاجية عالية من الزيت. ٥- حل مشاكل إنتاج الوقود الحيوي المتعلقة بالجيل الأول والثاني ٦- يوفر أمن الطاقة ٧- طحالب الهندسة الحيوية قابلة للتجديد ٨- تكلفة منخفضة للمواد الأولية وبعض الأحيان لا توجد تكلفة.	١- يصعب حصادها ومعالجتها ٢- تكلفة المعالجة عالية ٣-الانتاج التجاري غير ممكن حالياً ٤- تكنلوجيا الإنتاج قيد التطوير ٥- يتطلب تقنيات جديدة من إنتاج المواد الأولية إلى المعالجة إلى منتج الوقود الحيوي النهائي
الجيل الرابع	١- الجيل الرابع من الوقود الحيوي يقال إنه سالب الكاربون بدلاً من كونه متعادل للكاربون، لأنه يحبس كمية من الكاربون أكثر مما ينتج. ٢- يوفر امن الطاقة.	١- عدم دراسة إدائها العملي من الناحية الفنية والاقتصادية. ٢- تكلفة عالية. ٣- لايزال في مرحلة البحث والتطوير ٤- يتطلب تقنيات جديدة من أنتاج المواد الأولية إلى المعالجة إلى منتج الوقود الحيوي النهائي.

5.1 أنواع الوقود الحيوي Types of biofuels

يتم الحصول على كل نوع من الوقود الحيوي من مواد خام وعمليات إنتاج محددة (فيزيائية ،كيميائية أو كيميائية حيوية وغيرها) ونتيجة لذلك لها استخدامات مختلفة[43] :

- الديزل الحيوي (Biodiesel) يتم إنتاجه عادة عن طريق التفاعل الكيميائي (الأسترة) للزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية مع كحول قصير السلسلة(ميثانول أو إيثانول) وله نفس استخدامات زيت الديزل وغالباً يتم مزجه معه.
- الإيثانول الحيوي (Bioethanol) يتم الحصول عليه من التخمر الهوائي للكتلة الحيوية الغنية بالكربوهيدرات وهو بديل للبنزين.
- الزيت الحيوي (Bio-Oil) يتم استخلاص الزيت الحيوي عن طريق الانحلال الحراري للمخلفات الزراعية يمكن استخدامه في الأفران والغلايات.
- الغاز الحيوي (Biogas) ينتج عن طريق التخمير اللاهوائي للمخلفات الحيوانية ويحل محل الغاز الطبيعي.
- غاز التصنيع (Syngas) ينتج عن طريق عملية تغويز الكتلة الحيوية، له قيمة حرارية أقل من الغاز الطبيعي ويمكن استخدامه في محركات الاحتراق الداخلي ولأغراض التدفئة.

بالرغم من إن الأنواع العديدة من الوقود الحيوي إلا أن أكثرها استخداماً هما الديزل الحيوي والإيثانول الحيوي، والسبب هو استخدامهما كوقود للنقل البري، عن طريق خلطهما (الديزل الحيوي ،الإيثانول الحيوي) مع الديزل والبنزين على التوالي .ومع ذلك لا يقتصر استخدام وقود الديزل الحيوي على النقل البري ،فقد تم استخدامه بنجاح في العديد من البلدان كوقود للطائرات النفاثة والعسكرية والتجارية وكذلك في السفن[43].

1 .6 الزيوت المستخدمة لإنتاج وقود الديزل الحيوي

يمكن إنتاج وقود الديزل الحيوي من أكثر من 300 نوع من الزيوت النباتية الصالحة للأكل وغير الصالحة للأكل[44]. تتمتع معظم هذه المواد الأولية بإنتاجية عالية لوقود الديزل الحيوي بسبب التركيز العالي للدهون الثلاثية [45].

1.6.1 الزيوت الصالحة للأكل Edible Oils

كان إنتاج الجيل الأول لوقود الديزل الحيوي من المواد الأولية الصالحة للأكل شائعاً جداً في بداية عصر الديزل الحيوي بسبب توافر المواد الخام وعملية الإنتاج البسيطة[46].المواد الأولية المستخدمة لإنتاج الجيل الأول لوقود الديزل الحيوي هي: زيت عباد الشمس، زيت الصويا، زيت بذور اللفت، زيت الفول السوداني، زيت الزيتون ،زيت الكانولا، زيت النخيل زيت جوز الهند، زيت الخردل، والذرة . في الوقت الحاضر تعتبر زيوت الطعام هي الموارد الرئيسية لإنتاج وقود الديزل الحيوي

وتمثل 95 من خام وقود الديزل الحيوي في العالم [47]. الجدول (1-2) يوضح بعض من مصادر الزيوت الصالحة للأكل مع النسبة المئوية لمحتوى الزيت في الكتلة الحيوية.

جدول 1-2 : بعض من مصادر الزيت الصالحة للأكل لإنتاج وقود الديزل الحيوي[48]

Edible Oils	Oil Content (%)
Sunflower oil	25 – 35
Soybean oil	15 – 20
Rapeseed oil	38 - 46
Peanut oil	45 - 55
Olive oil	45 – 70
Canola Oil	40 – 45
Palm oil	30 – 60
Coconut oil	63 – 65
Linseed oil	40 – 44

أن خطر الحد من الإمدادات الغذائية هو العامل السلبي الرئيسي من استخدام هذه المواد التي تزيد من تكلفة المنتجات الغذائية [49]، أدى هذا العامل السلبي إلى البحث عن مصادر بديلة أخرى لإنتاج وقود الديزل الحيوي[50]. الجدول (1-3) يوضح بعض من الدراسات التي استخدمت مواد أولية من الجيل الأول لإنتاج وقود الديزل الحيوي.

جدول 1-3: المواد الخام لإنتاج وقود الديزل الحيوي من الجيل الأول.

Feedstock	Catalyst	Methanol /Oil	Temperature (℃)	Time	Yield (%)	Ref
Canola oil	KOH ,1.05 wt %	275 : 1	60	6 h	80	51
Crude palm oil	H_2SO_4 ,5 wt %	40 : 1	95	9 h	97	52
Palm kernel oil	CaO ,4 wt %	8 : 1	65	3 h	86	53
Rapeseed oil	KOH , 1 wt%	6 : 1	60	2h	96	54
Sunflower oil	NaOH , 2 wt%	3 : 1	60	40min	98	55
Soybean oil	$Sr_3Al_2O_6$,1.3 wt %	25 : 1	60	61min	95.7	56

2.6.1 الزيوت غير الصالحة للأكل Non-edible Oils

يمكن تصنيف المواد الخام التي لا تتنافس مع السلسلة الغذائية لإنتاج وقود الديزل الحيوي إلى ثلاث مجموعات رئيسية :

1.2.6.1 الزيوت النباتية غير الصالحة للأكل Inedible vegetable oil

تمثل الزيوت النباتية غير الصالحة للأكل مصادر محتملة لإمدادات الطاقة في المستقبل يمكن زراعتها في الأراضي الغير مناسبة لزراعة المحاصيل الغذائية وهي أكثر كفاءة وملائمة للبيئة وتنتج منتجات ثانوية مفيدة ومن المرجح أن تكون اقتصادية أكثر مقارنة بزيوت الطعام[57]. يوجد عدد كبير من النباتات الزيتية التي تنتج زيوتاً غير صالحة للأكل. ذكر مهيب عزام وآخرون[58] أن 75 نوعاً من النباتات غير الصالحة للأكل تحتوي على أكثر من 30 % زيت في بذورها ووجد أن 26 نوعاً منها الأكثر ملائمة للاستخدام كديزل حيوي. كامل وآخرون [59] حصل على 94 % من وقود الديزل الحيوي بأسترة زيت Jatropha Curcas باستخدام محفز بتركير 1% بالوزن، بزمن تفاعل 60 دقيقة ، ونسبة مولية للميثانول إلى الزيت 1:6عند درجة حرارة 60 مْ.

الجدول (1-4) يستعرض أكثر الزيوت غير الصالحة للأكل المستخدمة في إنتاج وقود الديزل الحيوي مع النسبة المئوية لمحتوى الزيت لهذه المواد الجدول (1-5) يستعرض إنتاج الديزل الحيوي من مختلف الزيوت النباتية غير الصالحة للأكل.

جدول 1-4: النسبة المئوية لمحتوى الكتلة الحيوية من الزيت لبعض النباتات غير الصالحة للأكل.

Non edible oils	Oil Content (%)	Ref
Jojoba seeds	44 – 59	60
Jatropha	30 – 40	61
Karanja	27 - 39	62
Castor	45 – 50	63
Rubber seed	53.74 - 68.35	64

جدول 1-5 : مصادر الزيوت النباتية غير الصالحة للأكل كمواد وسيطة منخفضة التكلفة لإنتاج الديزل الحيوي عن طريق الأسترة.

None-edible Vegetable Source	Catalyst	Methanol/ Oil	Temperature (℃)	Time	Yield (%)	Ref
Linseed	KOH, 1wt%	9:1	60	2 h	95.5	65
Karanja	γ-Alumina,1wt%	1:9	50	50 min	69.3	66
Neem	Cu/Zno nanocatalyst 10wt%	10:1	55	1h	74	67
Rapeseed	6 wt% Na/FAP	10:1	120	8h	98.5	68
Cotton seed	KOH,1wt%	6:1	25	5 min	-	69
Castor	KOH,1.25 wt %	12:1	60	1h	95	70
Jojoba	KOH, 1 wt%	6:1	50	1h	78.5	71

2.2.6.1 نفايات الزيوت (النباتية والحيوانية) Waste oils (vegetable and animal)

تستخدم بقايا زيت الطهي على نطاق واسع لإنتاج الديزل الحيوي نظراً لتكلفتها المنخفضة ووفرتها [72]. صنف فونت دي مورا وآخرون[73] بقايا زيت الطهي إلى شحم أصفر وبني ، يتم الحصول عليه من زيت النخيل والكانولا والذرة وعباد الشمس والزيوت الأخرى المستخدمة في تحضير الطعام يتم إنتاج أكثر من 15 مليون طن من زيوت الطهي المستخدمة سنوياً ، والتي اذا تم تحويلها يمكن أن تلبي إلى حد كبير الطلب العالمي على وقود الديزل الحيوي[74]. إن قابلية الذوبان المنخفضة لهذه الزيوت يجعل التخلص منها أمراً صعباً للغاية لذلك فأن تحويلها إلى وقود حيوي سيساعد بشكل كبير للحد من مشكلة بقائها مع المساعدة في حل أزمة الطاقة [75].

مؤخراً تم التركيز على تحسين إنتاج الديزل الحيوي من زيوت الطهي المستخدمة على سبيل المثال، حمزة وآخرون [76] حصلوا على أقصى إنتاج لوقود الديزل الحيوي 83 .99 % في ظل ظروف مثالية تبلغ 1.4 % بالوزن من تركيز المحفز(KOH) ودرجة حرارة التفاعل 65 م˚والنسبة المولية للزيت إلى الكحول (7.5:1)

إلى جانب ذلك يمكن استخدام نفايات الحيوانات كمحفزاً لتقليل تكلفة المحفز ومشاكل التخلص من النفايات [77]. في هذا الصدد مانيرونج وآخرون[78] استخدموا روث الدجاج المُكلس كمحفز CaO لإنتاج وقود الديزل الحيوي بأسترة زيوت الطهي المستخدمة فكان ناتج FAME 90 % في ظل الظروف المثلى عند 5 .7 % بالوزن من المحفز ونسبة مولية للميثانول إلى الزيت 1:15 وكانت درجة حرارة التفاعل 65 مْ . تمت جدولة بعض من الدراسات التي درست زيوت الطهي المستخدمة كمواد وسيطة لإنتاج وقود الديزل الحيوي عبر تفاعل الأسترة التبادلية في الجدول (1-6)

جدول 1-6 : دراسات حول زيوت الطهي المستخدمة كمواد وسيطة لإنتاج وقود الديزل الحيوي عن طريق تفاعل الأسترة.

Catalyst	Alcohol	Oil/alcohol	Temperature (˚C)	Time	Yield(%)	Ref
KOH/Clinoptlolite , 9.1 wt%	MeOH	2.25 : 1	61	13.4 min	97.5	79
$ZnAl_2O_4$, 5wt %	MeOH	1: 18	100	3 h	94.9	80
RS - SO_3H , 10 wt%	MeOH	1:20	70	6h	97.7	81
CaO , 4wt %	MeOH	1:8	65	75 min	98.2	82
Kaolinite/K^+, 15wt%	MeOH	1:14	70	3h	94.8	83

تعتبر الدهون الحيوانية أيضاً مصدر لإنتاج الديزل الحيوي مثل دهن الدجاج وشحم الأبقار والأغنام وفي الآونة الأخيرة، تم استخدام الحشرات مثل يرقات ذبابة الجندي الأسود كمصدر محتمل لإنتاج الديزل الحيوي بسبب محتواها العالي من الدهون والتكلفة المنخفضة ومعدلات التكاثر العالية[84].

الجوانب الإيجابية لهذا الجيل، والذي يعرف بالجيل الثاني لإنتاج وقود الديزل الحيوي [85]، تتمثل في القضاء على اختلال التوازن الغذائي وتقليل تكلفة الإنتاج وتقليل متطلبات الأراضي الزراعية والطبيعة الصديقة للبيئة [86]. الجدول (1-7) يلخص بعض الدراسات حول إنتاج الديزل الحيوي من دهون الحيوانات.

جدول 1- 7 : نتائج دراسات عن نفايات الدهون/الزيوت الحيوانية كمصدر لإنتاج وقود الديزل الحيوي عبر تفاعل الاستر.

Waste animal fats/ oil	Catalyst	Oil/MeOH	Temperature (˚C)	Time Min	Yield (%)	Ref
Animal tallow oil	NaOH	1: 6	60	180	-	87
Mutton fat	KOH/MgO , 4%	1: 22	65	20	98	88
Fish oil	CaO - $Ca_3Al_2O_6$,10 %	1: 12	54	90	96.4	89
Waste shark liver	NaOH , 5.9 %	1: 6	65	60	96	90
Waste chichen fat	CaO /$CuFe_2O_4$, 3%	1: 15	70	240	94.52	91

3.2.6.1 زيت الطحالب Algae Oil

تزرع الطحالب الدقيقة والكبيرة في كل من البيئات الطبيعية والاصطناعية ومياه الصرف الصحي، تحتاج إلى الضوء وثاني أوكسيد الكاربون والمواد المغذية غير العضوية لنموها بعد نضوجها يمكن استخدامها كمصدر غير صالح للأكل لإنتاج وقود الديزل الحيوي. بسبب محتواها العالي من الدهون الذي يصل إلى 80 % في الوزن الجاف أعلى إنتاج للدهون ب 15- 300 مرة من المحاصيل التقليدية الأخرى[92]. يطلق على وقود الديزل الحيوي المنتج من زيت الطحالب بأنه الجيل الثالث من وقود الديزل الحيوي [93]. تتمثل الفوائد الرئيسية للجيل الثالث من وقود الديزل الحيوي في تقليل تأثير ظاهرة الاحتباس الحراري وارتفاع معدل النمو والإنتاجية، وانخفاض المنافسة على الأراضي الزراعية، وزيادة نسبة الزيت تأثير أقل على الإمدادات الغذائية. ولكن هناك بعض التحديات لهذا النوع ومنها: الحاجة إلى ضوء الشمس، الصعوبات في استخراج الزيت، والتحديات التي تواجه الإنتاج على مستوى تجاري [94]. الجدول (1-8) يوضح فيه النسبة المئوية لمحتوى الزيت لبعض من أنواع الطحالب الدقيقة والكبيرة. والجدول (1-9) يحتوي نتائج دراسات لعام 2019 حول إنتاج وقود الديزل الحيوي من أنواع مختلفة من الطحالب الدقيقة.

جدول 1-8 : النسبة المئوية لمحتوى الزيت في الكتلة الحيوية لبعض أنواع الطحالب الدقيقة والكبيرة[96,95]

Algae	Oil content (%)
Macroalgae	
Hypnea valentiae	9.6 – 11.6
Acanthophora spicifera	10.0 – 12.0
Laurencia papillosa	8.9 – 10.8
Caulerpa peltata	11.42
Chaetomorpha linoides	12
Valoniopsis pachyema	9.09
Caulerpa sertularioides	6.99
Codium tomentosum	7.15
Microalgae	
Botryococcus braunii	25 – 75
Schizochytrium sp	50 – 77
Nannochloris sp	20 – 35
Dunaliella primolecta	23
Cylindrotheca sp	16 – 37
Neochloris oleoabundans	35 – 54
Nitzschia sp	45 – 47
Heterosigma sp	39.9
Chlamydomonas sp	18.4

جدول 1-9 : نتائج دراسات لإنتاج وقود الديزل الحيوي لأنواع مختلفة من الطحالب الدقيقة للعام 2019.

Species	Pretreatment type	Catalyst	T (C˚)	RT (h)	Alcohol /oil	Yield (%)	Ref
Nannochloropsis oculata	Sonication & biphasic solvent	Nanocomposite of Mn-ZnO capped with poly ethylene glycol(PEG), 3.5%	60	4	15:1	87.5	97
Lactuca	Ultrasound & autoclave	Waste clay doped with zinc oxide, 8%	55	0.8	9:1	97.43	98
Acutodesmus obliquus	Microwave	Immobilized C. rugosa lipase , 15%	50	8	3:1	95.36	99
Chlorella vulgaris	-	CaO derived from chicken egg shell waste ,1.39%	70	3	10:1	92.03	100

بينما يركز معظم الباحثين على الوقود الحيوي من الطحالب الدقيقة، إلا إن الطحالب الكبيرة تعد مصدراً مهماً للمواد الأولية التي يمكن استخدامها بشكل أكبر لإنتاج الوقود الحيوي [101].

الجدول (1-10) يعرض بعض من سلالات الطحالب الكبيرة المنتجة لأنواع مختلفة من الوقود الحيوي تنتشر الطحالب الخيطية الخضراء (الكبيرة) في كل مكان على مستوى العالم، وتنمو بعض الأنواع في مياه الصرف الصحي، مما يقلل من تكلفة مغذيات النمو، بالإضافة إلى ذلك لديها القدرة على معالجة مياه الصرف الصحي وتقليل تصريف الفوسفات والنترات الزائدين في المسطحات المائية [102].

جدول 1- 10: سلالات الطحالب الكبيرة المستخدمة لإنتاج الوقود الحيوي[104,103]

Strains	Biofuels
Kappaphycus alvarezii	Bioethanol/biogas
Chaetomorpha cf .gracilis	Liquid biofuel
Ulva sp	BioMethane
Laminaria sp	Bioethanol
Gelidium amansii	Bioethanol
Saccharina sp	Bioethanol
Ulva pertusa	Biodiesel
Alaria crassifolia	Bioethanol
Enteromorpha sp	Biodiesel
Gelidium elegans	Bioethanol
Caulerpa peltata	Biodiesel
Laminaria japonica	Bio hydrogen
Oedogonium	Biodiesel

ظهر مؤخراً اتجاه جديد لإنتاج الوقود الحيوي المعروف بالجيل الرابع، وذلك بتطبيق الهندسة الوراثية لتحسين خصائص الكائنات الدقيقة المنتجة للزيت [105]. يركز تعديل الطحالب الدقيقة بشكل أساسي على التمثيل الغذائي للدهون والكربوهيدرات وتحسين كفاءة استخدام المغذيات وتحسين كفاءة التمثيل الضوئي[219].على الرغم من إن الجيل الرابع من وقود الديزل الحيوي لايزال في مراحله المبكرة من التطوير، إلا انه في المستقبل يمكن أن يتغلب على عيوب الأجيال الثلاثة الأولى ويصبح البديل الأكثر فعالية للوقود الأحفوري[106].

7.1 طرق استخلاص الزيت Oil extraction methods

تعد تقنيات استخلاص الزيت خطوة مهمة في إنتاج وقود الديزل الحيوي .هناك ثلاث طرق رئيسية لاستخلاص الزيت من المواد العضوية (1) الاستخلاص الميكانيكي (2) الاستخلاص بالمذيبات (3) الاستخلاص الإنزيمي. اختيار تقنية الاستخلاص تعتمد على مصدر المواد الأولية. تعتبر طريقة الاستخلاص الميكانيكي والمذيبات من أكثر الطرق شيوعا لاستخلاص الزيت تجاريا[107].

1.7.1 الاستخلاص الميكانيكي Mechanical extraction

تعتبر الطرق الميكانيكية بديلا فعالا وموثوقا. لأنها لا تتطلب استخدام المذيبات مما يقلل من خطر التلوث بشكل كبير. ومع ذلك، في بعض الأحيان قد تؤدي الحرارة المستخدمة لتسريع العملية إلى إتلاف الزيوت المستخلصة ، وبالتالي يتطلب ذلك استخدام تقنيات للتبريد مما يزيد من التكلفة [108].

2.7.1 الاستخلاص بالمذيبات التقليدية (استخلاص كيميائي)(CSE)

Conventional Solvent extraction

في العادة تكون المذيبات الكيميائية المستخدمة في CSE في حالة سائلة عند الضغط الجوي الاعتيادي ودرجة حرارة الغرفة. تمتلك المذيبات انتقائية عالية وقابلية ذوبان للمركبات المرغوبة. من طرق الاستخلاص بالمذيبات التقليدية :استخلاص Soxhlet، Bligh and Dyer، Folch. تستخدم هذه الطرق لفصل الزيت عن المواد الصلبة [109] .استخلاص الدهون باستخدام المذيبات غير القطبية فقط ، هو تقنية كانت تستخدم على نطاق واسع في الماضي لاستخلاص الدهون من أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية من خلال طريقة سوكسلت.

بشكل عام يتم استخدام المذيبات غير القطبية مثل الهكسان والأثيل ايثر لهذا الغرض. ولكن بما أن الدهون القطبية المرتبطة بغشاء الخلية تشكل روابط هيدروجينية قوية مع جزيئات البروتين لجعل غشاء الخلية صلبا، فلا يمكن للمذيبات غير القطبية الدخول إلى الخلية بسهولة، مما يؤدي إلى ضعف كفاءة الاستخلاص . لذا فإن استخدام خليط من مذيبات قطبية وغير قطبية هو الأنسب لاستخلاص الزيوت من خلايا الكتلة الحيوية القوية جدا كخلايا الطحالب الدقيقة [110].

خور وغان[111] اختبروا ثلاث تركيبات عضوية مختلفة من المذيبات المشتركة مثل الكلوروفورم / الميثانول (1:2) و كلوريد الميثيلين / الميثانول (1:2) والهكسان / الإيزو بروبانول (2:3) . وجدوا أن الكلوروفورم / الميثانول وكلوريد الميثيلين / الميثانول لهم كفاءة استخلاص متساوية تقريبا,(17.8% و18.5% على التوالي) وكانت كفاءة استخلاص الهكسان / الايزو بروبانول أقل (13.9%) ولكن وجد أنها انتقائية للغاية لاستخلاص الدهون المتعادلة .

قام لي وآخرون [112] باستخلاص الزيت من الطحالب الخضراء Botryococcus braunii بنظام المذيبات العضوية المختلطة وكالآتي (كلوروفورم/ميثانول 1:2) ، (هكسان / ايزوبروبانول 2:3) ، (ثنائي كلورو إيثان/ ميثانول 1:1)،(ثنائي كلورو إيثانول/إيثانول1:1) أثبتت النتائج أن الاهتزاز بالكرات الزجاجية يتبعه الاستخلاص بالكلوروفورم/ميثانول قد أعطى أعلى استخلاص للدهون. لزيادة كفاءة الاستخلاص، تركز الدراسات مؤخرا على أدخال تقنيات جديدة مع الاستخلاص بالمذيبات والتي تعمل بشكل خاص على تحطيم جدار الخلية الحاملة للزيت باستخدام الموجات فوق الصوتية أو الموجات الدقيقة أو السوائل فوق الحرجة عند درجة حرارة وضغط مرتفعين يتم وصف هذه التقنيات في القسم التالي :

1.2.7.1 الاستخلاص بمساعدة الموجات فوق الصوتية

Ultrasound- assisted extraction(UAE)

يعتمد مبدأ UAE على تسليط الموجات الصوتية في وسط سائل بتردد 18-50 كيلو هيرتز[113]، وخلق دورات ضغط مرتفع ومنخفض .أثناء دورة الضغط العالي ، يتم تدمير فقاعات الفراغ الصغيرة المتكونة في دورة الضغط المنخفض بشكل مكثف مما يخلق ظاهرة تسمى التجويف. الضغط العالي والنفاثات التي تكونت أثناء التجويف الميكانيكي تدمر البنية الخلوية للمادة المتفاعلة وتكثف عمليات نقل الكتلة مما يسهل استخلاص الدهون [114]. يتم تطبيق تقنية UAE كطريقة فعالة لاستخلاص الدهون من الكائنات الحية الدقيقة الزيتية مثل الخميرة والفطريات والطحالب الدقيقة [115]. اقتران طريقة الاستخلاص بالمذيبات بتكنولوجيا الموجات فوق الصوتية يؤدي إلى وقت استخلاص أقل وإنتاجية زيت اعلى .

قارن تشونغ وآخرون [116] استخلاص الزيت من بذور Moringa Oleifera باستخدام استخلاص المذيبات بمساعدة المايكروويف واستخلاص المذيبات بمساعدة الموجات فوق الصوتية وطرق الاستخلاص التقليدية، وجد أن استخدام الموجات فوق الصوتية والمايكروويف يعطي ناتج زيت أعلى (91-94 %) بوقت استخلاص أقصر بكثير يبلغ حوالي (5 -9 دقيقة) مقارنة باستخلاص المذيبات التقليدية (90 %) في 50 دقيقة. جانب آخر مهم لتحسين كفاءة استخلاص الزيت باستخدام الموجات فوق الصوتية ،هو اختيار المذيب المناسب. في هذا السياق قام مرادي وآخرون[117] بتقييم تأثير المذيبات المختلفة (الميثانول ،الإيثانول ،الأسيتون ،ن-هكسان) على استخلاص زيت عباد الشمس باستخدام الموجات فوق الصوتية عند 40 كيلو هيرتز بدرجة حرارة 20 مْ. توصلت الدراسة

إلى أن أعلى إنتاج للزيت كان باستخدام الهكسان (45 %) يليه الأسيتون (32 %) والميثانول % (20) والإيثانول (11%).

2.2.7.1 الاستخلاص بمساعدة المايكروويف Microwave-assisted extraction (MAC)

هي تقنية استخلاص تجمع بين التعرض للمايكروويف والاستخلاص الكيميائي التقليدي[118]. الإشعاع الكهرومغناطيسي بالموجات الدقيقة قادر على اختراق المواد الحيوية ،والتفاعل مع الجزيئات القطبية مثل الماء، وفي النهاية تسخن العينة بأكملها [119]. يتراوح تردد الإشعاع الكهرومغناطيسي بين 0.3 و300 جيجا هيرتز[120]. تتمثل مزايا الطريقة في التكلفة المنخفضة والمعالجة السريعة واستهلاك منخفض للمذيبات واستخلاص عالي للزيت وجودة عالية للمنتج وتقليل استهلاك الطاقة وانبعاث CO_2 [119].تشمل العوامل التي تحدد كفاءة استخلاص MAC:جودة المواد الاولية ، حجم وخصائص المذيب المستخدم ودرجة الحرارة[121]

رحيمي وآخرون [122] درسوا استخلاص الدهون من مخلفات الأسماك بثلاث طرق مختلفة ،من بين الطرق التي تم تجربتها ،حقق الاستخلاص بمساعدة الميكروويف أعلى إنتاجية للدهون باستخدام الماء المقطر كمذيب استخلاص عند 10 دقائق من وقت الاستخلاص.

3.2.7.1 الاستخلاص بالمذيبات المضغوطة أو الاستخلاص المسرع بالمذيبات Accelerated Solvent extraction (ASE)

وهي طريقة استخلاص كيميائية متقدمة .أساس الطريقة يتضمن استخدام المذيبات عند ضغط ودرجة حرارة عالية [123]. أظهرت العديد من الدراسات أن الكلورفورم : ميثانول (1:2) من أفضل أنظمة الاستخلاص باستخدام ASE [124]. خطاب وزيتون [125] استخلص زيت بذور الكتان بطرق مختلفة : استخلاص السوائل فوق الحرج (SFE)،الاستخلاص السريع للمذيبات (ASE) ، واستخلاص المذيبات التقليدية (SE) وجدا أن أعلى إنتاجية للزيت (42.40 %) بواسطة SE باستخدام N-hexane ، والذي لم يختلف عن استخلاص ASE من حيث كمية الزيت (41.90 %) وخصائصه الفيزيائية والكيميائية ومكوناته من الأحماض الدهنية. بينما أظهر استخلاص السائل فوق الحرج انخفاضا ملحوظا في إنتاجية الزيت (36.49 %) في هذا الاستخلاص بالذات من بذور الكتان.

4.2.7.1 استخلاص السوائل فوق الحرجة Supercritical fluid extraction (SFE)

يتميز استخلاص السوائل فوق الحرجة بالعديد من المزايا مقارنة باستخلاص المذيبات. كمعدل التفاعل العالي ،غياب المذيبات السامة ،القدرة على ضبط قوة المذيبات للاستخلاص الدقيق للمكونات المستهدفة وإنتاج الزيت الخام النقي غير الملوث بالمذيبات[126]. المذيب فوق الحرج الأكثر استخداما هو CO_2 [127]، نظرا لضغطه لحرج المعتدل (73جو) وانخفاض درجة حرارته الحرجة (31.1 مْ) [128] ، وإذابتهُ للمركبات غير القطبية بكفاءة [129]

ماريان و بريا [130] استخدما طريقة السوائل فوق الحرجة لاستخلاص الزيت من بذور البطيخ (عند ضغط 44 ميجاباسكال ،ودرجة حرارة 49.8 مْ ، ومعدل تدفق CO_2 0.64 غم/ثانية ،ولمدة 81 دقيقة فكان الزيت المستخلص48.11 % أعلى قليلا من طريقة استخلاص Soxhlet (46.83 %) بالإضافة إلى ذلك ، أفاد هؤلاء الباحثون أن تكوين الأحماض الدهنية لزيت بذور البطيخ المستخلص من SFE كان مشابها لتكوين الزيت المستخلص بطريقة Soxhlet .

3.7.1 الاستخلاص الأنزيمي (AEE) Enzymatic extraction

هو تقنية تستخدم الماء كمذيب لاستخلاص الزيت من البذور الزيتية [131]. نظرا لأن الماء يستغرق وقتا طويلا في تحليل جدار الخلية للمواد الحاملة للزيت، فأن العملية تكون أقل فعالية وتؤدي إلى إنتاجية منخفضة. ولمواجهة هذا التحدي يستخدم الاستخلاص الأنزيمي المائي كلاً من الماء والأنزيمات لتحطيم جدار الخلية للمواد الحاملة للزيت [132].

8.1 تقنيات إنتاج وقود الديزل الحيوي

1.8.1 المزج/ التخفيف Dilution/Blending

لا يمكن استخدام الزيوت النباتية مباشرة كوقود لمحركات الديزل حيث اللزوجة العالية ومحتوى الأحماض الدهنية الحرة وتكوين الصمغ بسبب الأكسدة والبلمرة أثناء التخزين والاحتراق ورواسب الكاربون وسماكة زيت التشحيم كلها مشاكل واضحة تحول دون الاستخدام المباشر[133]. أشار ما وآخرون [134] إلى أن تحلل الزيت والاحتراق غير الكامل هما أهم المشاكل المرتبطة بالاستخدام المباشر للزيوت النباتية كوقود .في مثل هذه الحالات من المفيد تخفيف الزيوت النباتية بمواد مثل الديزل البترولي أو المذيبات أو الإيثانول ،يؤدي التخفيف إلى تقليل لزوجة وكثافة الزيوت النباتية. في دراسة أجراها بيلجن وآخرون [135] أشار إلى أن إضافة 4% من الإيثانول إلى وقود الديزل الحيوي يزيد كفاءة الاحتراق مع تقليل استهلاك الوقود .

2.8.1 الاستحلاب الدقيق Micro emulsification

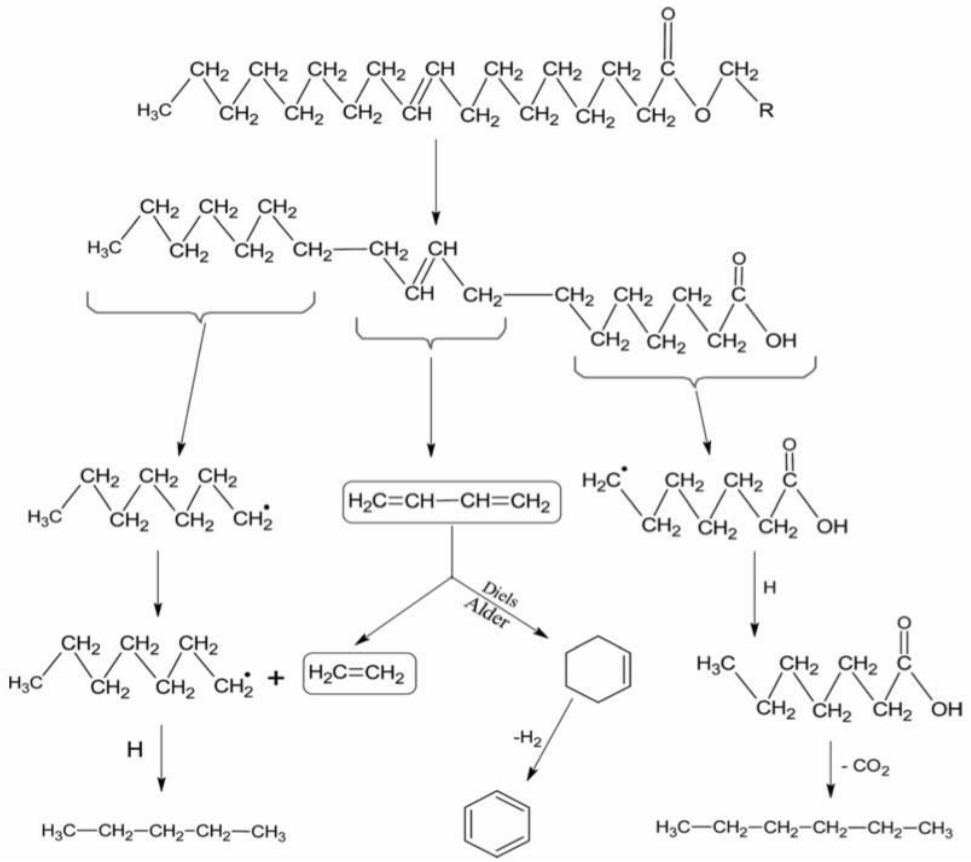
وفقاً لتعريف IUPAC المستحلب الدقيق عبارة عن محلول مشتت مصنوع من الماء والزيت والمواد الخافضة للشد السطحي وهو نظام مستقر ديناميكيا وحراريا متناحي الخواص بقطر مجال مشتت يتراوح تقريبا من 1 - 100 نانومتر ،عادة من 10 - 50 نانومتر[136] . تشمل مكونات المستحلب الدقيق للديزل الحيوي على وقود الديزل والزيوت النباتية والكحول وخافض للشد السطحي ومحسن السيتان بنسب مناسبة. تستخدم الكحوليات مثل الميثانول والإيثانول كمضافات لخفض اللزوجة، وتستخدم الكحوليات الأعلى كمواد خافضة للشد السطحي، كما تستخدم نترات الألكيل كمحسنات لعدد السيتان [137] .ماهانتا وآخرون [138] أكدوا أن المستحلب الدقيق يمكن صنعه من زيوت نباتية مع أستر

ومشتت (مذيب مشترك) ، أو من زيوت نباتية وكحول وخافض للشد السطحي ومحسن سيتان ،مع أو بدون وقود الديزل.

3.8.1 الانحلال الحراري Pyrolysis

يشير الانحلال الحراري إلى تغير كيميائي ناتج عن استخدام الطاقة الحرارية بغياب الأوكسجين أو استخدام حرارة في وجود محفز. مما يؤدي إلى كسر الأواصر وتكوين مجموعة متنوعة من الجزيئات الصغيرة. يمكن إجراء الانحلال الحراري في نطاق درجة حرارة 300-1300 مْ . تنتج العملية غازات وزيت حيوي وفحم اعتمادا على معدل الانحلال الحراري [139] .

ينتج من التحلل الحراري للدهون الثلاثية الألكانات ،الألكينات، المواد العطرية، والأحماض الكربوكسيلية ومن المرجح أن يقترب الجزء السائل (الزيت الحيوي) الناتج من التحلل الحراري للزيت النباتي من خصائص وقود الديزل [140]. في دراسة أجراها ماهانتا وآخرون[141] ذكر أن التحلل الحراري من أي نوع من المواد الخام له لزوجة أقل ودرجة وميض وصب أقل من الديزل البترولي وقيم حرارية مكافئة ،بالإضافة إلى ذلك ،فإن رقم السيتان للتحلل الحراري أقل. ووفقا لهذه الدراسة أيضا، تحتوي الزيوت النباتية المتحللة حراريا غير الغذائية على كميات مقبولة من الكبريت والماء والرواسب وتعطي قيم مقبولة لتآكل النحاس ولكن كميات غير مقبولة من الرماد وبقايا الكاربون. دراسة أخرى أجراها عباس زاده وآخرون[142] استنتجوا أن وقود الديزل الحيوي المنتج من خلال الانحلال الحراري أو المعروف باسم الزيت الحيوي مناسب لمحركات الديزل .على الرغم من ذلك، يتم إنتاج مواد منخفضة القيمة بسبب التخلص من الأوكسجين أثناء العملية .الخصائص غير المرغوب فيها والتي تقيد أحيانا استخدام وقود الديزل الحيوي المنتج من هذه العملية هي انخفاض القيمة الحرارية والتطاير غير التام وعدم الاستقرار. ولكن، من جانب أخر ذكر سينغ وسيني[143] أن الانحلال الحراري للدهون الثلاثية له العديد من المزايا مثل انخفاض تكلفة المعالجة ،نفايات أقل وعدم وجود تلوث.

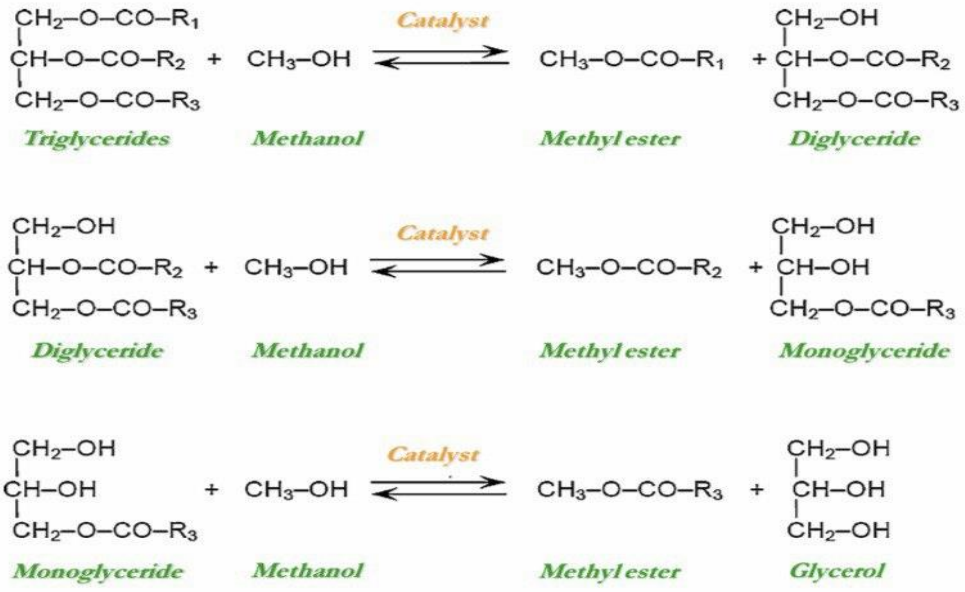


مخطط 1-1 : ميكانيكية الانحلال الحراري للدهون الثلاثية[144].

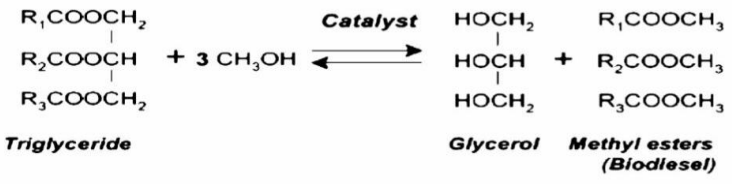
4.8.1 الأسترة التبادلية Transesterification

كما يوحي المصطلح trans + esterification فإن الاسترة التبادلية هي تفاعل كيميائي يتم فيه استبدال المجموعة العضوية الأليفاتية للأستر مع مجموعة اليفاتية أخرى من الكحول، وبالتالي إنتاج أستر مختلف وكحول مختلف.

حيث تقوم ثلاث جزيئات من الكحول بتحرير الأحماض الدهنية طويله السلسلة من العمود الفقري للكلسرين عن طريق الترابط (الاسترة) مع كاربون مجموعة الكربوكسيل في جزيء الدهون الثلاثية [145]. الشكل (1-2) يوضح مخطط التفاعل.



Overall reaction :



….eq (1-1)

مخطط 1-2 : خطوات تفاعل الاسترة التبادلية والمعادلة العامة لإنتاج وقود الديزل الحيوي تحدث ثلاث تفاعلات متسلسلة قابلة للانعكاس:(1) تحويل الدهون الثلاثية إلى ثنائي الكليسريد ،(2) تحويل ثنائي الكليسريد إلى أحادي الكليسريد (3) تحويل أحادي الكليسريد إلى الكليسرول ،وهكذا ينتج من جزيء واحد من TG ثلاث جزيئات استر (FAME) التي تسمى أيضا وقود الديزل الحيوي، كما موضح في معادلة التفاعل العام (1-1).

لإجراء تفاعل الأسترة، عادة يتم استخدام 6 مول من الكحول لكل مول من الدهون الثلاثية، وهو اكثر مما تشير إليه المعادلة العامة للتفاعل، لأن تفاعل الاسترة هو تفاعل انعكاسي ولغرض فرض التوازن باتجاه النواتج نحتاج إلى تغيير واحدة أو أكثر من العوامل المؤثرة في التفاعل والتي تشمل:- النسبة المولية، درجة الحرارة ،الضغط ، استخدام المحفز[146] .

9.1 العوامل المؤثرة على تفاعل الاسترة

1.9.1 تأثير النسبة المولية Effect of molar ratio

تعتبر نسبة الزيت إلى الميثانول واحدة من أكثر المتغيرات تأثيرا في تفاعل الاسترة. يمكن أيضا استخدام كحول الإيثانول ،البروبانول، الأيزوبروبيل، البيوتانول ،البنتانول لإنتاج وقود الديزل الحيوي. مع ذلك يظل الميثانول مفضلا بدرجة كبيرة لإنتاج الديزل الحيوي، نظرا لأن أهميته التجارية أقل مقارنة بالكحولات الأخرى ذات السلسلة الأطول. مما يجعله خيارا أرخص للأسترة. كما أن الميثانول أيضا لا يكون مادة azeotrope مع الماء .لذلك يمكن إعادة تدويره ببساطة [147]. افتراضيا يلزم وجود 3 مول من الميثانول لكل مول من الدهون الثلاثية لإنتاج 3 مولات من استرات المثيل ومول واحد من الجلسرين [148]. ومع ذلك، يلزم وجود كمية أكبر من الميثانول حتى يكون التفاعل مثاليا وينتج أكبر كمية من وقود الديزل الحيوي[149].

وجد جاين وشارما [150] عندما تمت زيادة الميثانول من 10% إلى 30 % (v/v) تم الحصول على أقصى إنتاجية من الديزل الحيوي بنسبة 90.6 %.ترتبط نسبة الميثانول إلى الزيت بنوع المحفز المستخدم في الاسترة التبادلية. حيث يتطلب المحفز الحامضي نسبة ميثانول إلى زيت أعلى مقارنة بالمحفز القاعدي. في الغالب تكون النسبة 1:6 من الميثانول إلى الزيت في المحفز القاعدي، وعندما تكون نسبة الأحماض الدهنية الحرة في الزيوت أو الدهون عالية .كما في زيت الطهي المستخدم ، يلزم استخدام محفز حامضي مع نسبة مولية تصل إلى 1:15[151] . سيازواني وآخرون [152] نجحوا في إنتاج الديزل الحيوي من زيت النخيل باستخدام محفز CaO مع نسبة ميثانول إلى زيت1:15.

وي وآخرون [153] درسوا إنتاج وقود الديزل الحيوي من زيت فول الصويا باستخدام محفز CaO الذي حصل عليه من قشر البيض حيث وجد أن النسبة المثلى من الميثانول إلى الزيت بلغت 1:9 .دراسة أخرى أجراها فينكات ريدي وآخرون [154] وجدت أن النسبة المثالية للميثانول إلى الزيت تبلغ 3:10 عند إنتاج وقود الديزل الحيوي من دهون الدواجن في درجة حرارة الغرفة باستخدام محفز CaO . من هذه الدراسات لوحظ انه على الرغم من أن محفز CaO هو نوع من المحفزات القاعدية، فأن متطلباته من نسبة الميثانول إلى الزيت تتجاوز 1:6 تقريباً في نطاق 1:10 - 1:15.

ينتج عن القليل أو الكثير جداً من الميثانول في التفاعل إنتاج وقود حيوي منخفض ، اذا كانت نسبة الميثانول إلى الزيت منخفضة جداً، سوف ينعكس تفاعل الاسترة نحو المواد المتفاعلة بدلاً من إنتاج وقود الديزل الحيوي[155] وعند استخدام نسبة عالية جداً من الميثانول إلى الزيت، يتم غمر المواقع النشطة للمحفز بالميثانول مما يقلل من فرص تفاعل المحفز مع الزيت[156]. كما يرتبط استخدام الميثانول بنسبة عالية، بصعوبة فصل الجلسرين[157].

2.9.1 تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

يكون تأثير درجة حرارة التفاعل كبير أيضا في إنتاج وقود الديزل الحيوي . حيث يتم الحصول على أعلى إنتاج بزيادة درجة الحرارة . قد يكون بسبب انخفاض لزوجة الزيت عند درجات الحرارة العالية. مما يؤدي إلى خلط افضل للزيت مع الكحول وفصل أسرع للجلسرين عن وقود الديزل الحيوي. ومع ذلك، أدت الزيادة الإضافية في درجة الحرارة إلى انخفاض كبير في محصول وقود الديزل الحيوي. هذا قد يكون مرتبطا بحقيقة أنه في درجات الحرارة المرتفعة، تحدث تفاعلات جانبية (على سبيل المثال التحلل المائي لاسترات مثيل الأحماض الدهنية إلى الحامض والكحول المقابل) بسرعة أكبر، على عكس تفاعل الأسترة التبادلية. وبالتالي خفض الإنتاج للديزل الحيوي[158] .

إيفيرا وآخرون[159] وجد أن رفع درجة حرارة التفاعل إلى ما بعد الدرجة المثلى ،يخفض إنتاج الديزل الحيوي وفسروا ذلك بأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى تسريع عملية التصبن بين المحفز والأحماض الدهنية الحرة (FFA) من الزيت .عادة يجب أن تكون درجة حرارة تفاعل الاسترة أقل من درجة غليان الكحول لضمان عدم تبخر الكحول. يحدد نوع المحفز والزيت درجة الحرارة المثلى في حدود 50 – 60 درجة مئوية [160].

باسكار وآخرون [161] اكتشفوا أن هناك انخفاضاً في قطبية الميثانول بسبب ارتفاع درجة حرارة المواد المتفاعلة. وهو أحد أسباب نقص محصول وقود الديزل الحيوي. شارما وسلينج[162] استنتجوا أن درجة الحراة المثلى لإنتاج وقود الديزل الحيوي من زيت كارانجا كانت 55 مْ باستخدام محفز H_2SO_4.

سوانو وآخرون[163] استخدموا الليباز كمحفز لإنتاج الديزل الحيوي من الزيت المستخلص من النفايات السائلة لمصانع زيت النخيل. وتوصلوا إلى درجة حرارة التفاعل المثلى35 درجة مئوية.

تعتمد درجة الحراة المثلى على نوع المحفز فالمحفزات الحامضية والقاعدية سجلت درجة الحرارة المثلى بين 50-60 درجة مئوية، بينما المحفز الانزيمي درجة الحرارة المثالية كانت بين 30 –50مْ [164]. المحفز الانزيمي يفقد نشاطه بعد درجة ال 50 مئوية مما يقلل من إنتاج محصول الديزل الحيوي بعد هذه الدرجة[165].

3.9.1 تأثير تركيز المحفز Effect of catalyst concentration

يعتبر نوع المحفز وتركيزه من العوامل المهمة في تفاعل الاسترة التبادلية. يميل المحفز الحامضي إلى العمل بشكل أفضل مع المواد الأولية ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية الحرة بينما يعمل المحفز القاعدي بشكل أفضل مع المواد الأولية ذات المحتوى المنخفض من الأحماض الدهنية الحرة. بغض النظر عن نوعه، يعمل المحفز على تسريع التفاعل عن طريق خفض طاقة التنشيط للتفاعل[166].عادة ينتج عن تركيز المحفز المنخفض كمية أقل من وقود الديزل الحيوي[167].عامل آخر لتقليل المحصول تحت تأثير الكمية المنخفضة من المحفز، هو قابلية ذوبان الميثانول مع المنتج الثانوي (الجلسرين)، فالتركيز المنخفض للمحفز أدى إلى زيادة كمية الميثانول غير المتفاعلة الذي يذوب بعد

ذلك في الجلسرين ويعيق عملية إنتاج الديزل الحيوي[168] .يؤدي زيادة تركيز المحفز أيضا إلى تقليل الإنتاج لوقود الديزل الحيوي لأنه يزيد من اللزوجة ويزيد من تكوين الصابون[169].

المحفز القاعدي الأكثر استخداما هو هيدروكسيد الصوديوم[170] ومع ذلك، وجد فريدمان وآخرون[171] أن ميثوكسيد الصوديوم كان أكثر كفاءة من هيدروكسيد الصوديوم ، لأنه عند خلط NaOH مع CH_3OH، سيتم إنتاج كمية صغيرة من الماء مما سيؤثر على إنتاج وقود الديزل الحيوي بسبب تفاعل التحلل المائي.

4.9.1 تأثير وقت التفاعل Effect Reaction Time

فترة التفاعل المثلى لعملية الاسترة التبادلية تعتمد على : نوع المادة الخام ،المحفز المستخدم ، وتركيزه. ماتا وآخرون [172] درس إنتاج الديزل الحيوي من نفايات دهن الدجاج باستخدام KOH كمحفز نجحوا في تحويل 76.8 % من نفايات دهن الدجاج إلى وقود حيوي بزمن تفاعل قدره ساعتين. فيليزارد وآخرون [173] فحص إنتاج الديزل الحيوي من زيت الطهي المستخدم باستخدام محفز Na OH نجح بتحويل 98 % من الزيت إلى وقود حيوي بزمن تفاعل 40 دقيقة.

رماداس وآخرون [174] نجحوا في إنتاج وقود الديزل الحيوي من زيت بذور المطاط باستخدام H_2SO_4 كمحفز، وكذلك دراسة أخرى بنفس المحفز لإنتاج الديزل الحيوي من زيت كارانجا خلصت الدراستان إلى أن وقت التفاعل الأمثل المطلوب لأقصى إنتاج للديزل الحيوي هو ساعتان. دراسة أخرى أجراها نارانجو وآخرون [175] باستخدام محفز الليباز لتحويل زيت النخيل إلى وقود حيوي وكان وقت التفاعل 40 ساعة . كذلك جيرالدو وموريno- بيراجان [176] قاما بالتحقيق في إنتاج الديزل الحيوي باستخدام الليباز كمحفز من زيت الافكادو كان المحصول 100 % وزمن التفاعل 32 ساعة.

من هذه الأدبيات لوحظ أن وقت التفاعل الأمثل للمحفز القاعدي والحامضي يكون عموما في نطاق 1-2 ساعة، بينما يتطلب المحفز الانزيمي عادة أكثر من 24 ساعة للحصول على أقصى إنتاج للديزل الحيوي.

10.1 المحفزات المستخدمة في تفاعل الاسترة

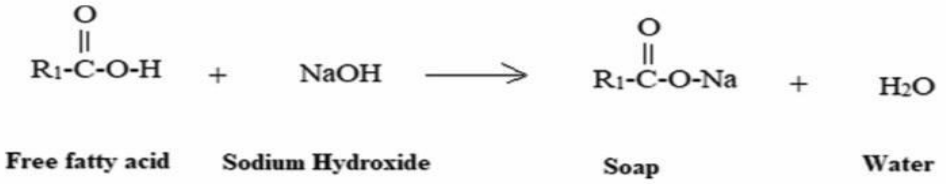
1.10.1 المحفزات المتجانسة Homogeneous Catalysts

يتضمن التحفيز المتجانس سلسلة من التفاعلات التي يتم تحفيزها بواسطة مادة كيميائية في نفس طور نظام التفاعل .المحفز الأكثر تفضيلا لإنتاج وقود الديزل الحيوي هو المحفز المتجانس ،حيث انه سهل الاستخدام ويتطلب وقت أقل لإتمام التفاعل [177].

يشمل التحفيز المتجانس محفزات قاعدية وحامضية :

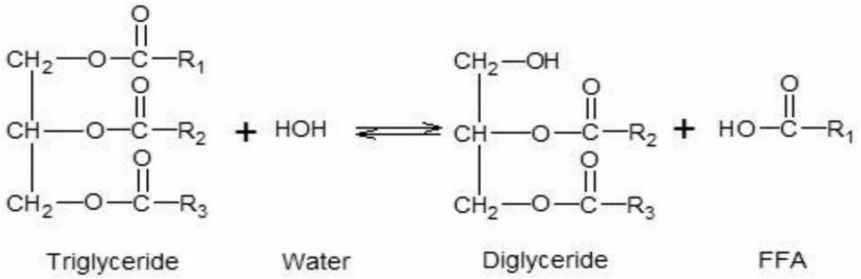
المحفزات القاعدية مثل هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم ، ميثوكسيد الصوديوم، ميثوكسيد البوتاسيوم ، لها نشاط عالي في الاسترة التبادلية [178] . ومع ذلك، فأن عملية الفصل بعد إتمام التفاعل تتطلب إجراءات صعبة بسبب المرحلة المتجانسة للخليط .إلى جانب ذلك تتفاعل المحفزات القاعدية مع الأحماض الدهنية الحرة الموجودة عادة في الزيت، وبالتالي تكون منتجات ثانوية غير

مرغوب بها مثل الصابون[179] كما موضح في المعادلة أدناه (1-2) ، والذي يقلل من إنتاج الاستر ويمنع الفصل الناجح للكليسرين الناتج من وقود الديزل الحيوي[181] .



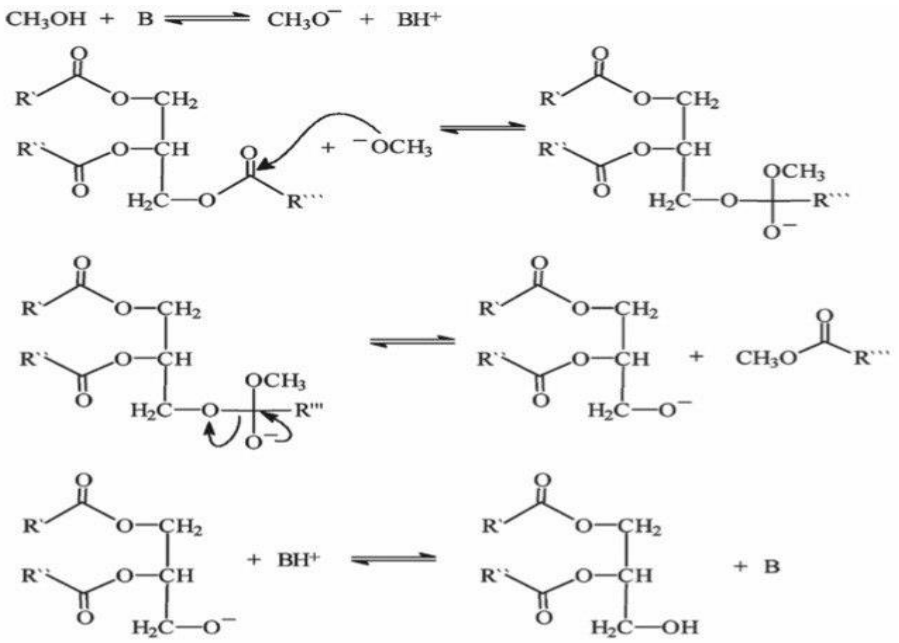
معادلة 1-2 : تفاعل تصبن الأحماض الدهنية الحرة (FFA)[180]

يعتبر المحتوى المائي للمادة الأولية عامل مهما أيضا لكل من تفاعل الأسترة التحفيزي المحفز بحامض أو قاعدة. من المعروف أن الدهون/ الزيوت النباتية المستخدمة كمواد خام لعملية التحويل التبادلي يجب أن تكون خالية من الماء. وجود الماء له تأثير سلبي أكبر من الأحماض الدهنية الحرة حيث يحلل الماء الدهون الثلاثية إلى جليسريدات ثنائية وأحادية وأحماض دهنية حرة وبذلك يستهلك الماء المحفز من وسط التفاعل وبالتالي يقلل من كفاءة المحفز وكذلك يزيد من إنتاج الصابون .لهذا السبب يجب أن يبقى محتوى الماء أقل من 0.06[182]. كما موضح في المعادلة أدناه (1-3).



معادلة 1-3 : التحلل المائي للدهون الثلاثية[183].

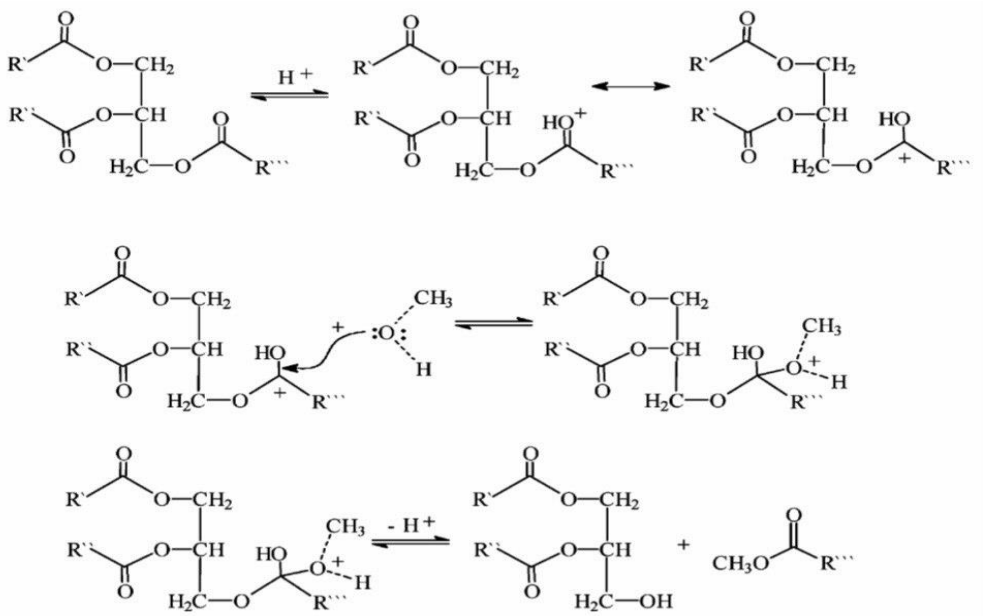
وفقآ لما ذكره أتاداشي [184] أن KOH كان أفضل محفز في تفاعل الاسترة لأنه أعطى أعلى إنتاج من وقود الديزل الحيوي في غضون فترة زمنية محدودة. تم اختبار نشاط KOH و NaOH في تفاعل الاسترة، وكشفت النتيجة أن نشاط KOH كان أقوى من نشاط NaOH .بالإضافة إلى ذلك، أصبح التفاعل أسرع في حالة استخدام KOH وقل إنتاج الصابون. آلية الاسترة التبادلية مع محفز قلوي متجانس موضحة في المخطط (1-3)



مخطط 1-3 : ميكانيكية تفاعل الاسترة المحفز بمحفز قلوي متجانس وتتضمن الخطوات التالية:(1) تكوين لكوكسيد (2) هجوم نيوكليوفيلي للكوكسيد على مجموعة كربونيل الدهون الثلاثية لتكوين مركب وسطي رباعي السطوح (3) تفكيك المركب الوسطي (4) تجديد المحفز[185]

المحفزات الحامضية/ الأحماض الأكثر استخداما في التحويل التحفيزي المتجانس هي حامض الكبريتيك والهيدروكلوريك بسبب حامضيتها القوية وانخفاض تكلفتها[186]. المحفزات الحامضية ليس حساسة لمحتوى الأحماض الدهنية الحرة في الزيت. وهذا يمنع التفاعلات الجانبية كتفاعل الصوبنة وبالتالي ينتج عنه الجلسرين عالي الجودة كمنتج ثانوي. لذلك يكون التفاعل المحفز بحامض أكثر ملائمة للزيوت التي تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية الحرة. ومع ذلك، فأن الأسترة التحفيزية للأحماض المتجانسة حساسة جدا لوجود الماء[187].

ميشيل وآخرون [188] قيموا الأسترة الحامضية لزيت فول الصويا بإستخدام أحماض الكبريتيك والفورميك والهيدروكلوريك والخليك والنتريك بمعدلات مختلفة،وجدوا أن محفز حامض الكبريتيك كان الأكثر فعالية وكفاءة . كشفت النتيجة أنه عند درجة حرارة تفاعل 100 مْ ، يمكن إكمال تحويل الدهون الثلاثية بنسبة 99 % لزيت فول الصويا في 8 ساعات عندما كان H_2SO_4 (0.5% بالوزن) ونسبة الميثانول الى الزيت 1:9. آلية الاسترة المتجانسة المحفزة بحامض موضحة بمخطط (1-4).



مخطط 1-4 : ميكانيكية تفاعل الاسترة المحفز بحامض وتتضمن الخطوات التالية: (1) تكوين الكوكسيد (2) هجوم نيوكليوفيلي للكوكسيد على مجموعة كاربونيل الدهون الثلاثية لتكوين مركب وسطي رباعي السطوح (3) تفكيك المركب الوسطي (4) تجديد المحفز [185]

يمكن أيضا تحقيق التحويل التبادلي لزيوت ذات محتوى إل FFA العالية من خلال استخدام عملية أسترة من خطوتين . في الخطوة الأولى يتم تنفيذ العملية المحفزة بالحامض، حيث تتم استرة الأحماض الدهنية الحرة إلى FAME. بينما تشمل الخطوة الثانية استرة تحفيزية قاعدية [189].

فرانسيسكو وآخرون [190] درسوا إنتاج الديزل الحيوي من خطوتين من دهون الطحالب الدقيقة، حيث استخدموا في البداية محفزاً حامضياً لتحويل الأحماض الدهنية الحرة إلى استرات من خلال تفاعل الاسترة .عندما يتم تقليل الأحماض الدهنية الحرة في الدهون إلى أقل من (1% بالوزن)، يمكن إجراء خطوة استرة ثانية للدهون باستخدام مُحفز قلوي .

تيبایاونغ وسوانابا [191] استخدموا عملية من خطوتين لإنتاج الديزل الحيوي من الشحم البقري. كانت الظروف المثلى هي تشعيع بالمايكروويف مدة 30 دقيقة، نسبة موليةميثانول إلى الزيت 1:12، 1.35% من حامض الكبريتيك في الخطوة الأولى، متبوعا بوقت تشعيع بالمايكروويف مدة 25 دقيقة ، ونسبة مولية للزيت إلى الميثانول 9:1 و 0.62 % من هيدروكسيد الصوديوم. مما أدى إلى إنتاج 99 % من وقود الديزل الحيوي.

2.10.1 المحفزات غير المتجانسة Heterogeneous Catalysts

تكون المحفزات غير المتجانسة عادة صلبة وغير قابلة للذوبان في الزيت أو الكحول على خلاف المحفز المتجانس. تتميز في زيادة إنتاج وقود الديزل الحيوي ،وزيادة نقاء الكلسرين، وانخفاض تكاليف

المحفز، سهولة فصل المحفزات عن وسط التفاعل وإمكانية تدوير المحفز وإعادة استخدامه بالإضافة إلى أن وقت التفاعل قصير ، ولا يوجد تفاعل جانبي مثل تفاعلات التصبن والتحلل المائي[192].

يمكن تقسيم المحفزات غير المتجانسة الى محفزات قاعدية وحامضية : المحفزات القاعدية غير متجانسة / تهدف المحفزات القاعدية غير المتجانسة إلى التغلب على قيود التصبن الذي يعيق فصل الكلسرين عن طبقة أستر المثيل، المرتبط باستخدام المحفز القاعدي المتجانس. تظهر هذه المحفزات نشاطا تحفيزيا فائقا في ظل ظروف معتدلة[193].

وجد أن محفزات القاعدة الصلبة أكثر نشاطا من محفزات الأحماض الصلبة. يعتبر CaO المحفز القاعدي الصلب الأكثر استخداما بسبب المزايا الآتية :عمر محفز طويل ،نشاط عالي ، ظروف تفاعل معتدلة، مصادر طبيعية ورخيصة للكالسيوم على سبيل المثال قشور البيض أو قشور الرخويات[189].

تشمل المحفزات القاعدية غير المتجانسة العديد من أكاسيد الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية [194] غرانادوس وآخرون [195] وجدوا أن CaO المكلس عند 700 مْ أظهر نشاطا عاليا لإنتاج الديزل الحيوي من زيت عباد الشمس ،أذ حقق ناتج بنسبة 94 % من وقود الديزل الحيوي.

في دراسة أخرى أجراها كاواشيما وآخرون [196] لأسترة زيت بذور اللفت حيث تمت معالجة CaO مسبقا بالميثانول لتكوين $Ca(OCH_3)$،والذي كان بمثابة البادئ لتفاعل الاسترة. لوحظ ارتفاع ناتج الديزل الحيوي بنسبة 90 % باستخدام الظروف المثلى.

المحفزات الحامضية غير متجانسة/ يجب أن تفي محفزات الأحماض غير المتجانسة ببعض المعايير مثل وجود مقاومة للماء، عدد كبير من المواقع النشطة ، قوة حامضية معتدلة لتكون محفزات مناسبة لتفاعل الأسترة[197].المحفزات الحامضية غير المتجانسة لها تأثير أقل تآكلا وسمية وتؤدي إلى مشاكل بيئية أقل مقارنة بالمحفزات الحامضية المتجانسة[198].

تم ذكر عدد قليل من الأعمال على محفزات الأحماض غير المتجانسة مقارنة بالمحفزات القاعدية غير المتجانسة.موثو وآخرون[199] استخدموا الزركونيا الكبريتية كمحفز غير متجانس حامضي صلب لإنتاج الديزل الحيوي من زيت النيم وكانت نسبة الديزل الحيوي المنتج هي 95 % مع نسبة ميثانول إلى زيت 1:9. شو وآخرون [200] حقق نسبة إنتاج 94.8 % للديزل الحيوي من نفايات الزيوت النباتية باستخدام محفز حامضي صلب يعتمد على الكاربون.

3.10.1 المحفز الحيوي Bio Catalyst

يستخدم الليباز كمحفز حيوي لإنتاج وقود الديزل الحيوي ورغم فعاليته في سهولة فصل الكليسرين وتنقية FAME إلا أن هذه التقنية لم تحظى باهتمام تجاري كبير بسبب التكلفة العالية للإنزيم. توصلت جهود بحثية حديثة لتثبيت الليباز على دعامة صلبة (مثل :الزيوليت، هلام السليكا ،الجسيمات النانوية غير العضوية وغيرها من المواد) مما يتيح إمكانية إعادة استخدامه كمحفز فتقل التكلفة. إضافة إلى ذلك فأن هذا الإجراء يزيد أيضا من عدد المواقع النشطة في الأنزيم[201].

سارنو وآخرون[202] استخدم الليباز المتاح تجاريا من Thermomyces lanuginosus (TL) المثبت على Fe_3O_4/ Au في نظام خالي من المذيبات لإنتاج وقود الديزل الحيوي من القهوة

المطحونة. بعد 3 ساعات، كان محصول الديزل الحيوي 51.7 %. تم تحقيق نسبة إنتاج 100% خلال فترة تفاعل مدتها 24 ساعة. يذكر أن المحفز الذي تم استخدامه في هذه الدراسة ،أعيد استخدامه لتفاعل الاسترة ولم يظهر أي انخفاض كبير في النشاط لمدة ثلاث دورات.

سارانيا وآخرون[203] حصلت على محفز حيوي منخفض التكلفة عن طريق استخلاص الليباز من سلالة Cladosporium tenuissimum CS4 . بعد التنقية ، تم استخدام المحفز الحيوي لإنتاج وقود الديزل الحيوي من الطحالب الدقيقة. ومن المثير للاهتمام أظهرت المحفزات الحيوية أداءاً متفوقا (87%) مقارنة بالمحفز الحامضي التقليدي (83%)

4.10.1 المحفز النانوي Nano catalyst

في الآونة الأخيرة حظي المحفز النانوي باهتمام خاص لإنتاج وقود الديزل الحيوي ، بسبب كفاءته التحفيزية العالية[204].السمات الرئيسية لمحفز النانو هي الثبات العالي، النشاط ،قابلية إعادة الاستخدام ،مقاومة عالية للتصبن [205].

هناك العديد من الدراسات البحثية المتعلقة بإنتاج الديزل الحيوي باستخدام محفز النانو والتي تمت مناقشتها على النحو التالي :هو وآخرون [206] أجرى تفاعل الاسترة لزيت Stilling باستخدام $KF / Ca-FeO_4$ المغناطيسي النانوي . تم تحديد متوسط قطر الجسيمات للمحفز النانوي ليكون 50 نانو متر، تم الحصول على ناتج الديزل الحيوي 96% عند درجة حرارة 65 مْمع نسبة زيت إلى الميثانول 12:1 وتركيز المحفز بنسبة 4 % بالوزن ووقت التفاعل 3 ساعات.

استخدم ماريموتو وسيفا [207] قشور البيض لتحضير المحفز النانوي CaO. لتفاعل استرة زيت الطحالب أنتج 96.3 % ديزل حيوي عند 55 مْمع نسبة زيت إلى ميثانول 9:1

قام تاهفيلداري وآخرون [208] بتحويل زيت الطهي المعاد تدويره إلى وقود ديزل حيوي بنسبة إنتاج 98.95% باستخدام كلاً من المحفز النانوي CaO بوزن 0.7 غرام والمحفز النانوي MgO بوزن 0.5 غرام وكانت نسبة الزيت إلى الميثانول 7:1 ووقت التفاعل 6 ساعات.

الهدف من الدراسة :

تهدف الدراسة الحالية إلى إنتاج زيت خام قابل للتعديل والتحسين كي يدخل في عمليات إنتاج وقود حيوي سائل (الديزل الحيوي) من نبات مائي (عدس الماء) ونوع من الطحالب الكبيرة (Oedogonium) والتي تنمو في مياه الصرف الصحي. تم الحصول على الوقود بالخطوات التالية:

1.جمع العينات من البيئة المحلية لمدينة الناصرية والنجف الأشرف واستخدامها لإنتاج الديزل الحيوي.

2. استخلاص الدهون من عينات النبات والطحلب.

3. تحويل الدهون المستخلصة إلى أسترات مثيل الأحماض الدهنية (ديزل حيوي) وذلك بمفاعلتها مع محلول ميثوكسيد الصوديوم عن طريق تفاعل الأسترة التبادلية.

الفصل الثاني

المواد وطرائق العمل

1.2 المقدمة :

في هذا الفصل تم التطرق الى المواد التي استخدمت كمادة أولية لتحضير البايوديزل وكذلك وضحت طرق الأستخلاص المستخدمة للحصول على الزيت والاجهزة التي استخدمت لتشخيص الأحماض الدهنية المكونة لوقود الديزل الحيوي بجهاز(GC-FID) بالإضافة لتقنية (FT-IR) لتشخيص المجاميع الفعالة للأستر.المخطط (2-1) يوضح خطوات العمل.

2.2 الأجهزة والمعدات المستخدمة في الدراسة

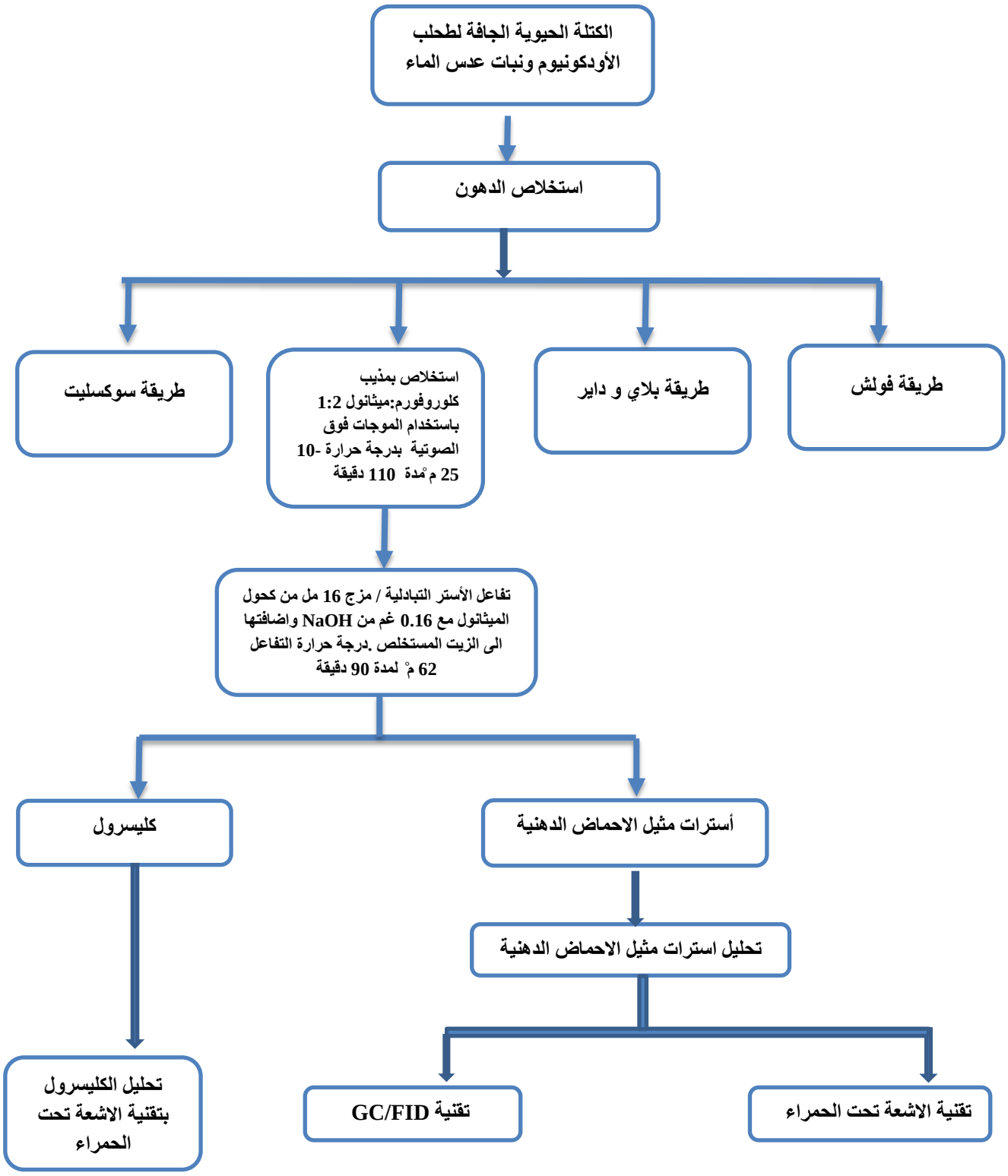
الجدول (2-1) يوضح الأجهزة التي تم استخدامها في الدراسة:

الجدول (2-1) الأجهزة المستخدمة في الدراسة

اسم الجهاز أو العدة	الشركة أو المنشأ	مكان الجهاز
مقياس الأس الهيدروجيني PH -Meter	Thomas baker India	-
ميزان حساس Sensitive Balance	KERN Type ACS 120-4	جامعة ذي قار /كلية العلوم
الفرن الحراري Oven	Lab tech made in Korea	جامعة ذي قار /كلية العلوم
المبخر الدوار Rotary Evaporater HS-2005-N	HS-20055-N/ Korea	جامعة ذي قار /كلية العلوم
جهاز الموجات فوق الصوتيةUltrasound device	Decon AMP 50/60Hz Made in England	جامعة ذي قار /كلية العلوم
الخلاط الدوار Vortex mixer	Griffin (England)	جامعة ذي قار /كلية العلوم
جهاز الطرد المركزي Centrfuge	Germany	جامعة ذي قار /كلية العلوم
جهاز الاستخلاص Soxhlet	Lab glassware	-
جهاز تسخين حراري Hot plate	Hotplate Stirrer,Lab Tech,Diahan Labtech, CO.Ltd. Model Korea	جامعة ذي قار /كلية العلوم
محرارthermometer	Brannan UK	-
جهاز FTIR	Bruker / Germany	جامعة ذي قار /كلية العلوم
جهاز كروماتوكرافيا الغاز – مطياف الكتلة Gas Chromatograph-Mass spectrometry	Agelint (7890A) USA	معهد بحوث الغابات والمراعي ، طهران/ايران
Filter paper 001 , 125mm	Thomas baker India	-

جدول (2-2) المذيبات الكيميائية المستخدمة

المذيبات الكيميائية	المنشأ
N-hexan	Himedia India
Methanol	Himedia India
Ethanol	Himedia India
Chloroform	Himedia India



مخطط 2-1: خطوات العمل

2 .2 مراحل العمل Stages of work

1.2.2 جمع العينات وتصنيفها Sample Collection and classification

1.1.2.2 العينة الأولى First Sample

تم جمع العينات من محطة أريدو لمعالجة المياه الثقيلة في مدينة الناصرية / محافظة ذي قار.
حيث وجدت هناك مسطحات مائية راكدة مغطاة بطبقة خضراء من نبات صغير الحجم (Duckweed) والمعروف باسم نبات عدس الماء موضح بالشكل (2-1)، تم جمع العينات وقياس ال PH للبيئة المائية التي ينمو عليها ووجدت بانها تساوي (6.1). تم تصنيف النبات من قبل الأستاذ الدكتور حيدر راضي مالح اختصاص تصنيف نباتات في من قسم علوم الحياة – كلية العلوم – جامعة ذي قار. والتصنيف كالتالي:

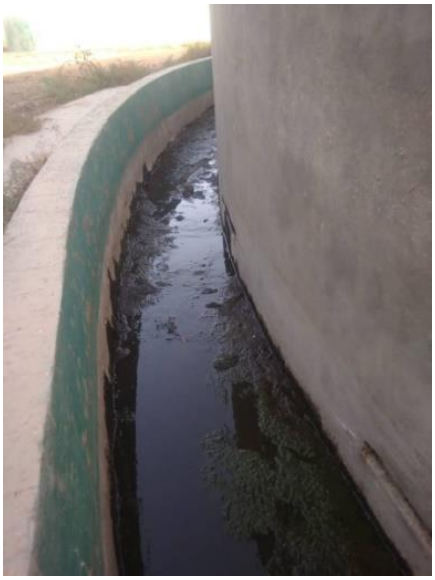
Kingdom: plantae
Subdivision : Angiosperms
Class : Monoctes
Order : Alismatales
Family : Araceae
Genus : Lemna
Species: L.minor

شكل 2-1 : النبات المائي(عدس الماء) الذي تم جمعه من محطة أر يدو في مدينة الناصرية / محافظة ذي قار

2.1.2.2 العينة الثانية Second Sample

نتيجة لعدم وجود محطات معالجة مياه ثقيلة بالخدمة في مدينة الناصرية في وقت إعداد الدراسة، تم جمع عينات طحالب من محطة الصرف الصحي في محافظة النجف. أحد أحواض المعالجة شكل (2-2) تم قياس إل PH للماء وكانت القيمة المقاسة تساوي 7.9، وتم التصنيف العلمي للطحالب من قبل (أ. م. د رؤى جعفر الخير الله دكتوراه علوم الحياة /علم الطحالب) في جامعة ذي قار كلية العلوم .

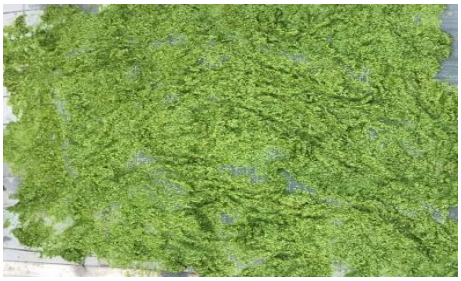
division: Chlorophyta
Class: Chlorophyceae
Order: Oedogoniales
Family:Oedogoniaceae



شكل 2-2 : أحواض محطة الصرف الصحي في محافظة النجف الأشرف التي جمعت منها عينات الطحالب

2.2.2 غسل العينة Sample washing

نُشرت العينات وهي ال Oedogonium (شكل2-3 a) و duckweed (شكل 2-3 b) على مشبك لغرض غسلها ، تم الغسل بالماء العادي أولا ثم بالماء المقطر. مع تبديل الماء ثلاث مرات منفصلة.



شكل (2-3 a) Oedogonium

شكل (2-3 b) عدس الماء Duckweed

شكل 2-3 : العينات بعد الغسل

3.2.2 التجفيف والطحن Drying and grinding

لغرض الحصول على الكتلة الحيوية الجافة لإجراء التجارب المناسبة للاستخلاص تم تجفيف العينات في الظل لمدة 10 أيام. كون ذلك تم في فصل الشتاء. بعد تجفيف النماذج تم تحويل الكتلة الحيوية إلى مسحوق ناعم بمطحنة كهربائية . تم وزن الكتلة الحيوية والاحتفاظ بها في حاوية مغلقة لحين الاستعمال ، كما موضح أدناه في الشكل (2-4 b, a).

شكل (2-4 a)Oedogonium

شكل (2-4 b) Duckweed

شكل 2-4 : تجفيف العينات

4.2.2 الاستخلاص Extraction

كان الهدف من الاستخلاص هو الحصول على الزيت الموجود في النماذج. استخدمت طرق الاستخلاص التالية:(Soxhlet،الاستخلاص الكيميائي بالمذيبات التقليدية بمساعدة الموجات فوق الصوتية ،استخلاص Folch و استخلاص Bligh & Dyer) لغرض تحديد الطريقة التي تعطي أعلى إنتاج للزيت من العينات قيد الدراسة. في أدناه خطوات الاستخلاص التي تم اتباعها لكل طريقة:-

A. استخلاص بواسطة جهاز Soxhlet [209]

لغرض إجراء الاستخلاص تم وزن 1 غم من الكتلة الحيوية الجافة ووضعت في ورقة ترشيح ملفوفة بصورة كاملة على العينة. حُضر مزيج مذيب الاستخلاص من (100 مل ايثانول + 100 ن- هكسان) وتم الاستخلاص بالخطوات التالية (عمل 3 مكررات):-

1. وضعت الكتلة الحيوية المجففة داخل ورق ترشيح و ثُبت في المكان المخصص لجهازSoxhlet.
2. أضيف 200 مل من مذيب الاستخلاص إلى دورق الجهاز الدائري سعته 500 مل تستقر قاعدته على سخان حراري (Hot plate).
3. تم ضبط درجة الحرارة عند 65 م° لمنع تبخر المذيبات وبدء الاستخلاص.
4. استمرت عملية الاستخلاص لمدة 300 دقيقة .
5. بعد الانتهاء من الوقت المحدد يتم نقل المستخلص الناتج في الدورق الدائري إلى جهاز تقطير المبخر الدوار لغرض التخلص من المذيبات التي يتم جمعها لإعادة استخدامها مرة أخرى.

6 . تم جمع الزيت المستخلص والمتجمع على جدران الدورق الدائري بعد عملية التبخير باستخدام 3 مل من مذيب ن-هكسان ،ويتم الاحتفاظ به في حاوية محكمة الغلق لغرض إجراء تفاعل الاسترة لاحقا.
الشكل (2-5 b, a) يوضح جهاز الاستخلاص Soxhlet و(2 -5c) جهاز المبخر الدوار الذي استخدم في تبخير المذيبات.

c b a

شكل 2-5 : مراحل الاستخلاص بجهاز Soxhlet

B- الاستخلاص الكيميائي بالمذيبات بمساعدة الموجات فوق الصوتية [210]

لغرض الحصول على المستخلص تم إجراء الخطوات التالية:-

1. وزن 1 غم من الكتلة الحيوية الجافة. (عمل 3 مكررات)
2. تحضير 100 مل من مذيب الاستخلاص (كلوروفورم : ميثانول ، 1:2) أثبتت العديد من الدراسات بأنه المذيب المناسب للاستخلاص [211,212]
3. يضاف المذيب إلى الكتلة الحيوية الجافة ويتم توزيعه بالتساوي على ثلاث أنابيب سعة 45 مل مع إضافة 7 كرات زجاجية وزن 10-15غم لكل أنبوب.
4 . رج الكتلة الحيوية مع مذيب الاستخلاص والكرات الزجاجية بجهاز Vortex لمدة 5 دقائق لكل أنبوب شكل (2-6 a)
5 .تحضيرحمام مائي بارد للموجات الفوق الصوتية والذي يعمل بتردد (50/60 هيرتز) بدرجة 10 - 25 مْ مدة 110 دقيقة .شكل (2-6 b).
6 . ترشيح المحلول بواسطة ورق ترشيح whatman No.1 للتخلص من المادة الصلبة وفصلها عن المستخلص شكل (2-6 c)
7. تبخير المذيب بجهاز المبخر الدوار
8 .جمع الزيت المستخلص ب 3 مل من مذيب ن- هكسان والاحتفاظ به في حاوية محكمة الغلق.

شكل (2-6 a) Vortex

شكل (2-6 b) جهاز الموجات فوق الصوتية

شكل (2-6 c) الترشيح

شكل 2-6 : مراحل الاستخلاص بمساعدة الموجات الفوق صوتية

C - طريقة Folch [213]

1 . وزن 1غم من العينة الجافة ووضعها في أنبوب بلاستيكي مقاوم للتسخين سعة 45 مل . (عمل 3 مكررات)

2 . إضافة 10– 15غم كرات زجاجية لكل أنبوب.

3.إضافة 20 مل من محلول Folch لكل أنبوب (chloroform : methanol،2:1)

4. رج الخليط بجهاز Vortex مدة 5 دقائق ، ثم وضعه في حمام مائي بارد بالموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة. (تكرر هذه الخطوة 3 مرات)

5 .إضافة 8 مل من محلول $CaCl_2$ بنسبة 0.04 %، ثم وضع الأنبوب بجهاز الطرد المركزي 3000 دورة مدة 10 دقائق. بعدها يفرغ محتوى الأنبوب في قمع فصل، حيث يلاحظ تكون طبقتين.

6 . يتم سحب الطبقة السفلى من قمع الفصل .

7 . تم نقل الطبقة السفلى إلى دورق زجاجي سعة 50 مل (معلوم الوزن) عن طريق المرور عبر طبقة سميكة من كبريتات الصوديوم اللامائية بعملية ترشيح عبر قمع ترشيح زجاجي.

8 . تبخير المذيب باستخدام جهاز المبخر الدوار.

D- طريقة Bligh and Dyer [214،215]

1. وزن 1 غم من الكتلة الحيوية الجافة (عمل 3 مكررات)

2 . إضافة محلول الاستخلاص 32 مل (cloroform: methanol,1:1) إلى الكتلة الجافة.

3 . رج الخليط بجهاز Vortex مدة 10 دقائق.

4 . إضافة 20 مل أخرى كلوروفورم و 20 مل ماء مقطر ثم الرج بجهاز vortex لمدة 10 دقائق.

5 . تم وضع محلول الاستخلاص في حمام مائي بارد مع الثلج للموجات فوق الصوتية مدة 10 دقائق.

6 . ترشيح محلول الاستخلاص بورق ترشيح whatman No.1 .

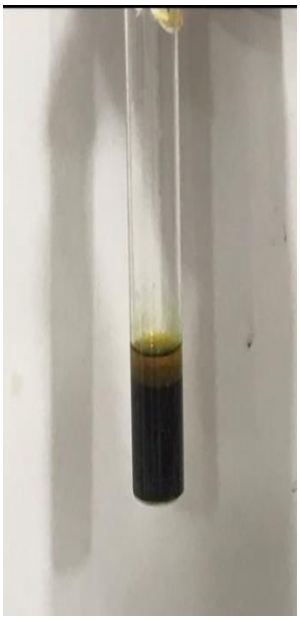
7 . نقل الراشح لجهاز المبخر الدوار لغرض التخلص من المذيبات. وقياس الوزن النهائي للزيت المستخلص.

5.2.2 عملية الاسترة للأحماض الدهنية

لغرض أسترة الدهون الثلاثية المستخلصة، تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم المثيلي وذلك بخلط 0.16 غم من NaOH مع 16 مل ميثانول مع التحريك لمدة 20 دقيقة. لغرض إذابة NaOH في الكحول[104].بعدها، يسكب خليط المحفز والميثانول في الزيت (10غم / 2غم) في بيكر زجاجي مقاوم للحرارة يحوي على قضيب مغناطيسي. ثم يوضع وعاء التفاعل على مصدر للحرارة (Hot Plate) عند درجة حرارة 62 مْ مع التحريك المستمر. ومراقبة درجة الحرارة بواسطة محرار يثبت في وعاء التفاعل، وذلك لمنع تبخر كحول الميثانول والذي يغلي عند 65 مْ شكل (2-7 a). يستمر التفاعل لمدة 90 دقيقة [216]، بعد انتهاء مدة التفاعل يضاف 5مل من مذيب ن- هكسان يلاحظ تكون طبقتين، الطبقة العليا تتجمع فيها أسترات الأحماض الدهنية المتحررة من تفاعل الاسترة، مع الهكسان .والطبقة السفلى تحوي الكليسرول المنتج الثانوي للتفاعل (2-7 b، c) يترك مدة 20 دقيقة بدون تحريك لإتمام الفصل في قمع فصل، ثم تسحب طبقة الهكسان التي تحوي ناتج التفاعل FAME في قنينة محكمة الغلق لتكون جاهزة لتحليل GC /FID [217].

a - تفاعل الأسترة

b- بايوديزل للOedogonium



c- بايوديزل للDuckweed

شكل 2-7 : تفاعل الاسترة

6.2.2 تشخيص الأحماض الدهنية

بعد تفاعل الاسترة، شخصت الأحماض الدهنية لعينات الديزل الحيوي لطحلب Oedogonium ونبات عدس الماء (Dckweed (L.minor . في مختبرات معهد بحوث الغابات والمراعي منظمة (AREEO) طهران ،ايران، بواسطة جهاز GC باستخدام كروماتوغرافيا الغاز طراز Agilent 7890A المجهز بعمود البولي إثيلين جلايكول (PEG) المنصهر BD –WAX، (60 m × 0.25 mm i.d , film thickness 0.25 µm). تمت برمجة درجة حرارة على النحو الاتي : تم تثبيت درجة الحرارة الابتدائية عند 170 ˚C لمدة 5 دقائق، ثم ارتفعت إلى 220 ˚C بمعدل 1 ˚C / min . كانت درجة حرارة الكاشف والحاقن 220 ˚C : نسبة مساحة النتروجين بسرعة خطية 1ml / min. تم الحصول على بيانات القياس الكمي من النسب المئوية لمساحة GC-FID.

7.2.2 قياس عينات زيت الطحالب والديزل الحيوي والرواسب بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

تم التحري عن تفاعل الأسترة وتشخيص المجاميع الوظيفية الفعالة بتقنية (IR) والتي تم جراءها بجهاز Bruker الألماني في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ذ قار.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1.3 مقدمة :

في هذا الفصل تم حساب نسبة الزيت المستخلص من طرق الاستخلاص الأربعة ، واعتمدت طريقة الاستخلاص بإستخدام تقنية الموجات فوق الصوتية لتفاعل الأسترة ، شُخصت الأحماض الدهنية الناتجة من التفاعل بتقنية GC/FID وتم تحديد المجاميع الفعالة بتقنية FT-IR ، وللتنبؤ بخصائص وقود الديزل المنتج من تفاعل الأسترة ، استخدمت معادلات رياضية لهذا الغرض .

2.3 تقدير النسبة المئوية لإنتاج الزيوت المستخلصة من العينات قيد الدراسة.

حُسبت النسبة المئوية للزيت المستخلص عن طريق حساب وزن المسحوق لكل عينة و وزن الزيت بعد كل عملية استخلاص. ثم بتطبيق القانون التالي[218]:

وزن الزيت (غم) = وزن الدورق مع المستخلص بعد التبخير – وزن الدورق وهو فارغ...(3-1)

% للزيت = (وزن الزيت) / (وزن العينة الجافة) × 100.... (3-2)

جدول (3-1) يوضح بيانات استخلاص الزيوت والإنتاجية.

3-1 a : بيانات استخلاص الزيت من طحلب Oedogonium

وزن الكتلة الحيوية الجافة (غم)	الطريقة	وزن الزيت المستخلص (غم)	النسبة المئوية للاستخلاص (%)
1	Ultrasound assisted extraction	0.22	22
1	Soxhlet	0.18	18
1	Bligh & Dyer	0.15	15
1	Folch	0.08	8

توضح النتائج المبينة في الجدول (3-1 a) الوزن الكلي والنسبة المئوية للزيوت المستخلصة بطرق استخلاص الزيت الاربعة لطحلب Oedogonium، فكان استخلاص الموجات فوق الصوتية قد أعطى أعلى نسبة استخلاص يليه استخلاص Soxhlet وطريقة B & D وأقل نسبة استخلاص كانت من طريقة Folch وبذلك تم اعتماد طريقة استخلاص الزيت باستخدام الطريقة B (مذيب كلوروفورم : ميثانول 1:2 باستعمال الموجات فوق الصوتية). وهذه النتائج تتفق مع الدراسات 217، 219.

بالنسبة لنبات عدس الماء الجدول (3-1 b) يتضمن نتائج الاستخلاص التي تم الحصول عليها.

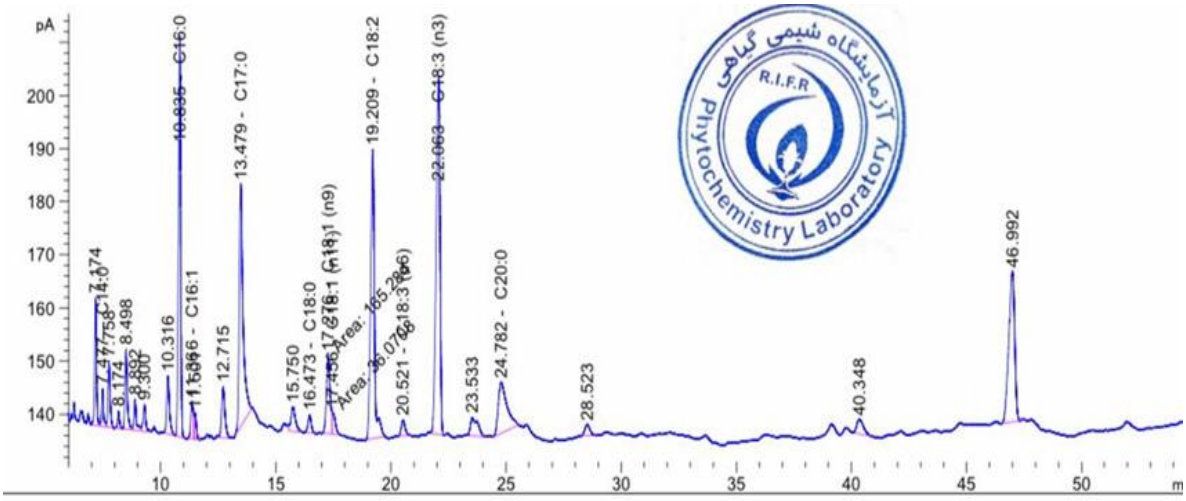
جدول 3-1 b : بيانات استخلاص الزيت من نبات عدس الماء

وزن الكتلة الحيوية الجافة (غم)	الطريقة	وزن الزيت المستخلص (غم)	النسبة المئوية للاستخلاص (%)
1	Ultrasound assisted extraction	0.25	25
1	Soxhlet	0.23	23
1	Bligh & Dyer	0.20	20
1	Folch	0.1	10

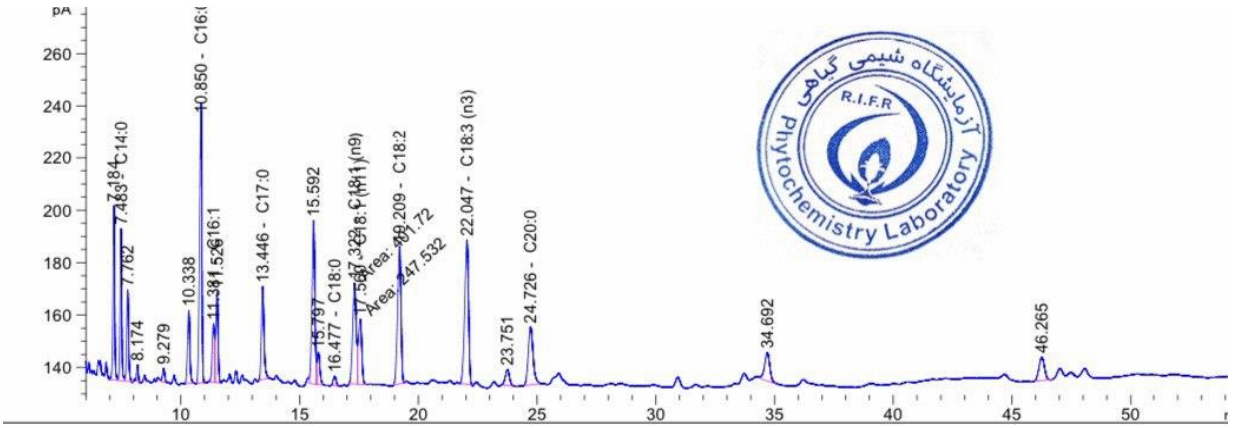
لوقت كتابة هذه الرسالة ، لم يتم العثور على دراسات مفصلة لتقيم إمكانات إنتاج الوقود الحيوي من النباتات المائية، وتقارن جودة الوقود بين هذه النباتات وأنواع الوقود التقليدية [220]. تعد هذه الدراسة الأولى من نوعها التي بحثت في تقدير كمية الزيت وإمكانية إنتاج وقود الديزل الحيوي من نبات عدس الماء في العراق. أذ أغلب الدراسات تناولت إمكانية النبات المائي في إزالة العناصر الثقيلة من مصادر المياه المختلفة وخاصة المياه الثقيلة. تظهر النتائج في الجدول (3-1 b) إن اعلى نسبة للزيت المستخلص من نبات عدس الماء Duckweed (L.minor) كانت 25 % .
بينما يشير عدد قليل من الدراسات في مجال استخلاص الزيت من النبات Duckweed (L.minor) أن أعلى نسبة للزيت تبلغ 12.6% [221]. ودراسة أخرى كانت نسبة الزيت تقدر ب 11.4 % [222]. قد يرجع ذلك لاختلاف البيئة وظروف النمو وطريقة الاستخلاص المتبعة. من جانب أخر يوضح الجدول أعلاه أن النتائج تختلف بفارق قليل عند استخدام طريقة استخلاص Folch الذي أعطى نسبة 10 % من الزيت.

2.3 تشخيص الأحماض الدهنية وفقآ لتقنية GC-FID

بعد إجراء تفاعل الأسترة للزيوت المستخلصة ،الموضح نسب استخلاصها بالجداول (3-1 a) و (3-1 b) تم تحديد الأحماض الدهنية لكل زيت من العينات قيد الدراسة بواسطة جهاز مطياف الكتلة GC/ FID شكل (3 -1 a) و(3-1 b).سُجلت النسبة المئوية الإجمالية للأحماض الدهنية المشبعة والأحماض الدهنية غير المشبعة وأدرجت النتائج في الجدول (3-2) .



شکل (a1-3) Duckweed



شکل (b 1-3) Oedogonhum

شكل 3– 1 : تحليل طيفي كروماتوغرافي لنبات عدس الماء (Duckweed) وطحلب (Oedogonium)

جدول 3-2 : بيانات تحليل GC-FID للأحماض الدهنية الموجودة في طحلب Oedogonium وDuckweed

No	fatty acid	Chemical Formula	Carbon number	Oedogonium	Duckweed
1	Myristic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	14:0	4.96	0.91
2	Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	16:0	12.67	11.43
3	Palmitoleic acid	$C_{16}H_{30}O_2$	16:1	2.87	1.28
4	Margaric acid	$C_{17}H_{34}O_2$	17:0	4.9	11.87
5	Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	18:0	0.57	0.72
6	Oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1(n9)	7.24	3.77
7	Vaccenic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1(n11)	4.46	0.82
8	Linoleic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	18:2	9.59	14.20
9	α-Linolenic acid	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3(n3)	10.99	17.60
10	γ -Linolenic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	18:3(n6)	-	0.79
11	Arachidic acid	$C_{20}H_{40}O_2$	20:0	5.64	5.69
	Saturated total			**28.98**	**30.62**
	Unsaturated total			**35.15**	**38.46**
	Total			**63.89**	**69.09**

من هذا التحليل، أظهرت النتائج تقاربا في نسبة الأحماض الدهنية الكلية والتي بلغت 69.09 % المشبعة وغير المشبعة لنبات عدس الماء. حيث بلغت نسبة الأحماض الدهنية المشبعة (SFA) 30.63 % (من اعلى إلى اقل نسبة) [(C16:0, C17:0) , C20:0 , C14:0 ,C18:0)] والأحماض الأحادية غير المشبعة (MUFA) 5.87 % [C18:1(n9) , C16:1 , C18:1(n11)] والأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة (PUFA) 32.46 % [(C18:3 ,C18:2)] بينما سجل الOedogonium 63.89 % موزعة كالاتي:

[(C18:0،C17:0,C14:0,C20:0, C16:0)] (% 28.74 SFA)
[(C16:1 , C18:1(n11) ، C18:1(n9)] (% 14.57 MUFA)
[(C18:2 , C18:3)] (% 20.58 PUFA)] كما موضح في الجدول (3-3)

نظرا للتأثيرات المتضاربة لخصائص وقود الديزل الحيوي فلا يمكن تحديد تركيبة واحدة مثالية لل FAME فيما يتعلق بجميع الخصائص المهمة [223]. فالمواد الأولية ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية المشبعة (مثل تلك المشتقة من جوز الهند والنخيل والشحم) تتفوق بعدد السيتان وثبات الأكسدة (وعادة تكون انبعاثات NO_x أقل)، بينما تظهر خصائص تدفق بارد رديئة، ولزوجة حركية أعلى ، وقيمة حرارية أقل. وعلى النقيض من ذلك، فأن زيادة عدم التشبع تقلل من اللزوجة الحركية ،وتحسن خصائص التدفق البارد ولكنها تخفض أيضا من عدد السيتان وتؤدي إلى أكسدة الوقود. لذلك يجب أن يكون لكل من التشبع وعدم التشبع في ال FAME توازنا مثاليا لتحقيق جودة الوقود العالية [224].

النسبة المئوية للأحماض الدهنية المشبعة في الOedogonium من مجموع الأحماض الدهنية الكلية والبالغة 63.89 %، تمثل 44.98 % وغير المشبعة بلغت نسبتها 55.01 % ، بينما لنبات عدس الماء (duckweed) من المجموع الكلي للأحماض الدهنية (69.09 %) بلغت نسبة الأحماض الدهنية المشبعة 44.33 % والأحماض الغير مشبعة 55.66 % .

وهذه النسب تتفق مع الدراسات 226,225 خلصت هذه الدراسات إلى أن وقود الديزل الحيوي المنتج بهذه النسبة من الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة يمتاز باستقرار تأكسدي جيد ، ولكنه يتميز بخصائص تدفق بارد منخفضة .لذلك هذه النسب للأحماض الدهنية المشبعة في وقود الديزل الحيوي تجعله أكثر استقرارا.

جدول 3-3 : نسبة الأحماض الدهنية المشبعة والأحادية غير المشبعة والمتعددة غير المشبعة للعينات قيد الدراسة

Sample	ΣFatty acids	SFA	MUFA	PUFA
Oedogonium	63.89	28.98	14.57	20.58
Duckweed	69.09	30.63	5.87	32.59

3.3 تقدير خصائص وقود الديزل الحيوي

تؤدي ضرورة وجود أجهزة متخصصة (غير متوفرة دائما)، إلى جانب كميات كبيرة من الزيت لقياس خصائص وقود الديزل الحيوي ،إلى استخدام طرق حساب بسيطة وموثوقة بدلا من الإجراءات التجريبية والتي تسمح بالتقييم الأولي للمواد الأولية المحتملة اذا كانت تركيبة الأحماض الدهنية الخاصة بها معلومة [227] كما ورد في العديد من الدراسات التي استخدمت طرق حسابية لتقدير خواص وقود الديزل الحيوي والمذكورة في المصادر228, 229, 230 كعمل نظري.

وبالاعتماد على بيانات تحليل GC/FID للأحماض الدهنية لكل من طحلب ال Oedogonium ونبات عدس الماء الواردة في الجدول (3-3) تم استعمال معادلات وانغ جاو [231] لتقدير بعض الخواص الفيزيائية للديزل الحيوي (جدول 3-4)،عدد السيتان CN ، الرقم اليودي IV (غم I_2 / 100 غم)، نقطة توصيل المرشح البارد CFPP (مْ) الكثافة (كغم /لتر) عند 20 مْ ،اللزوجة الحركية KV (ملم^2 /ثا) عند 40 مْ ، قيمة التسخين العالية (HHV) (ميجا جول/ كغم)، من قيمة متوسط درجة عدم التشبع والتي تم حسابها من القانون الآتي :

$$ADU = \Sigma M_{FA} \times C_{FA}^{(231)} \quad .....(3-3)$$

1- Oedogonium

ADU = (1*2.87) + (1*7.24) + (1*4.46) + (2*9.59) + (3*10.99) = 66.72

2- Duckweed

ADU = (1*1.28) + (1*3.77) + (1* 0.82) + (2 * 14.2) + (3* 0.79) + (3* 17.6) = 89.44

تؤدي درجة عدم التشبع دورا مهما في خصائص وقود الديزل الحيوي فهي مؤشر على عدد الروابط المزدوجة في سلسلة الأحماض الدهنية [223]، مع وجود عدد أكبر من الأواصر المزدوجة والتي تمثل درجة أعلى من عدم التشبع، ستنخفض القيمة الحرارية للوقود ودرجة الانصهار وعدد السيتان واللزوجة واستقرار الأكسدة بينما ستزداد الكثافة وقيمة اليود[232] كشفت النتائج الحالية آن نبات عدس الماء سجل نسبة من الأحماض الدهنية غير المشبعة (48 .38 %) بينما سجل طحلب الOedogonium قيمة أدنى بقليل (35.15 %)

جدول 3-4 : مقارنة خصائص وقود الديزل الحيوي لطحلب Oedogonium ونبات Duckweed بمعايير وقود الديزل الحيوي الدولي.

Biodiesel Peoperties	Oedogonium	Duckweed	ASTM D 6751	EN 14214
Degree of unsaturated(DU)	66.72	89.43	NS	NS
Cetane number (CN)	58.42	56.94	Minmum 47	Minmum 51
Iodine number (IV) (g iodine /100 g)	62.23	78.9	NS	Maxmum 120
Kinematic Viscosity (KV) (mm^2 / s) 40˚ C	4.79	4.64	1.9 – 6.0	3.5 – 5.0
Density (g /m^3) 15˚C	0.87	0.88	NS	0.86 – 0.90
Higher Heating Value (HHV) (MJ / Kg)	39.7	40.1	38.1 -40.8	NS
Oxidation Stability (OS) (h ; 110˚C)	8.3	5.6	≥3	≥6
Long-chain saturated factor (LCSF)	7.19	7.19	NS	NS
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	6.12	6.11	NS	NS

4.3 تفسير القيم المحسوبة في الجدول (3-4) لخصائص الديزل الحيوي والتي تم الحصول عليها بتطبيق المعادلات الرياضية:

1.4.3 العدد السيتاني CN

هو مقياس لخصائص جودة الاشتعال الذاتي للوقود ، يعتمد العدد السيتاني لوقود الديزل الحيوي على المواد الخام المستخدمة في إنتاجه. كلما زادت سلاسل الكاربون للأحماض الدهنية وزادت نسبة تشبع الجزيئات زاد العدد السيتاني. وبذلك يتناسب عكسيا مع درجة عدم التشبع . يجب أن لا يقل CNعن 51 حسب المعيار الأوربي (EN 14214) وعن 47 حسب المعيار الأمريكي (ASTM D6751)[233]. كانت قيم عدد السيتان لعينات الديزل الحيوي لطحلب Oedogonium (58.42) ولل Duckweed (56.94) وهي بذلك ضمن المواصفات العالمية لوقود الديزل الحيوي. يمكن تفسير الاختلاف الطفيف في القيم المحسوبة إلى ارتفاع قيمة درجة عدم التشبع لعدس الماء فسجل قيمة اقل بقليل من طحلب Oedogonium. حيث يتأثر العدد السيتاني بدرجة عدم التشبع كما تم توضيحه سابقا، حسب معيار EN-14214 درجة التشبع الأعلى من 137 لا تفي بالمعيار الأوربي للعدد السيتاني.

2.4.3 الرقم اليودي IV

تشير قيمة اليود إلى ثبات الأكسدة .القيمة العالية تعني أن وقود الديزل الحيوي يمكن أن يتأكسد بسهولة عند التلامس مع الهواء ، بينما توفر قيم اليود المنخفضة ثبات أكسدة مناسب [234]. بما أنه سجل عدس الماء قيمة أعلى من درجة عدم التشبع فمن المتوقع أن يكون له قيمة رقم يودي أعلى من طحلب Oedogonium. وفعلا كانت القيمة المحسوبة لطحلب Oedogonium 62.23 ولعدس الماء (Duckweed) 78.9 .تعتبر هذه القيم ضمن الحدود المنخفضة والمسموح بها ضمن المعيار الأوربي EN14214 الذي يضع الحد الأقصى بقيمة 120،علما أن المعيار الأمريكي لا يوفر معلومات لخاصية الرقم أليودي.

3.4.3 الكثافة

كثافات وقود الديزل لكلا العينتين كانت متشابهة ومطابقة لمواصفات وقود الديزل الحيوي حسب مقياسEN 14214 مما يشير إلى معدل تحويل جيد للمواد الأولية إلى وقود حيوي[235].كانت القيمة المحسوبة لكثافة وقود الديزل الحيوي المنتج من طحلب Oedogonium 0.87غم /م^3،وعدس الماء 0.88 غم /م^3 .يمكن تفسير ذلك بالمكونات المتماثلة من نسب الأحماض الدهنية المشبعة (44.98 % ,44.33 %) والمتعددة غير المشبعة[236] (55.01 % ,55.66 %) لكل من Oedogonium وduckweed على التوالي.

4.4.3 اللزوجة الحركية

تؤثر العديد من العوامل على قيمة اللزوجة الحركية مثل طول السلسلة للحامض الدهني ودرجة عدم التشبع حيث تنتج سلاسل الكاربون الأطول والدرجات المنخفضة من عدم التشبع ارتفاع في قيم KV [237]. يمتاز طحلب Oedogonium بانخفاض نسبي لدرجة عدم التشبع مقارنة مع نبات عدس الماء لذلك، من المتوقع أن يمتاز بقيمة KV أعلى. وكانت النتيجة المحسوبة تتوافق مع هذا الاستنتاج فسجل طحلب Oedogonium 4.8 مم^2 /ثا ولنبات عدس الماء 4.6 مم^2 / ثا وكلا القيمتين تقع ضمن المواصفات العالمية للديزل الحيوي والتي تم تحديدها حسب المعيار الأوربي بحدود 3.5-5 والمعيار الأمريكي بحدود 1.9 - 6.

5.4.3 نقطة توصيل المرشح البارد CFPP

تعد خصائص التدفق البارد CFPP من الخصائص الأكثر شيوعا للوقود السائل . تعتمد CFPP على كمية وطول سلسلة الأحماض الدهنية المشبعة (SFA) الموجودة في وقود الديزل الحيوي ويمكن اعتبار تأثير الأحماض الدهنية غير المشبعة ضئيلا[238]. فالأحماض الدهنية المشبعة ذات سلاسل الكاربون الأقصر لديها نقاط انصهار أقل مما يؤدي إلى انخفاض قيم CFPP والعكس صحيح[239] بهذا المعنى يتم ربط CFPP بمعامل التشبع طويل السلسلة LCSF. وكانت قيمته في كلا

العينتين 7.19 وهي قيمة مرتفعة مما يدل على ارتفاع نسبة سلاسل الكاربون طويلة السلسلة المشبعة كما موضح في الجدول (3-4)

قيم CFPP المسجلة لكلا العينتين كانت متشابهة (6.12 مْ - 6.11 م˚) لل Oedogonium وعدس الماء على التوالي مما يدل أن هذه القيم غير مناسبة للتشغيل في الطقس البارد. يميل وقود الديزل الحيوي الغني بأسترات مثيل حامض البالمتيك C16: 0 أو/و الستريك C18:0 طويل السلسلة إلى تقديم CFPP ضعيف لأنه في درجات الحرارة المنخفضة فأن هذه الاسترات هي أول ما يترسب مما يتسبب في حدوث مشاكل تشغيل المحرك حيث تميل الأحماض الدهنية المشبعة إلى التبلور في درجات الحرارة العالية وعادة ما ترتبط بنقاط انصهار عالية وبالتالي تشكل بلورات بسهولة عند انخفاض درجات الحرارة [240] .أذا يمكن القول أن هذه القيم الرديئة ترجع إلى ارتفاع نسبة C16:1 والتي بلغت 19.83 % في Oedogonium و 16.54 % في Duckweed.على الرغم من ذلك فان هذه الخاصية تعتبر غير مهمة في البلدان الاستوائية وشبه الاستوائية. ولم يتم تحديدها بالمعيار الأوربي أو الأمريكي.

6.4.3 الاستقرار التأكسدي OS

واحدة من أهم خصائص وقود الديزل الحيوي الذي يشير إلى مقاومة الوقود للأكسدة التلقائية .تحدث الأكسدة بشكل رئيسي من وجود الأواصر المزدوجة بين سلاسل الكاربون ،أي أن المواد الأولية الغنية بالأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة تكون أكثر عرضة للأكسدة من الأحماض المشبعة أو الأحادية غير المشبعة .تحدث الأكسدة بمعدلات مختلفة اعتمادا على موقع وعدد الأواصر المزدوجة يجب أن لا تتجاوز نسبة الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة 50 %.عندما يتأكسد وقود الديزل الحيوي ،تحدث سلسلة من التغيرات في خصائصه ،تزداد خصائص مثل القيمة الحامضية واللزوجة ،بينما تنخفض قيمة اليود ومحتوى الاستر. تؤثر كل هذه المتغيرات على جودة وقود الديزل الحيوي ، مما يشير إلى سبب كون الأكسدة ظاهرة ذات أهمية كبيرة في تقنية وقود الديزل الحيوي [241]. كانت قيم OS المحسوبة لطحلب Oedogonium 8.3 ساعة بينما لنبات عدس الماء5.6 ساعة وبذلك كلا العينتين تقتع ضمن المواصفات العالمية المحددة ضمن المعيار الأوربي EN14214 والأمريكي ASTM D6751 إلا أن طحلب Oedogonium يمتاز باستقرار تأكسدي أعلى من عدس الماء ويمكن تفسير ذلك بانخفاض نسبة الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة والمتمثلة ب , C18:2 C18:3 والتي بلغت 20.58 % لطحلب Oedogonium و32.59% لنبات عدس الماء وهذا يفسر سبب الاختلاف بين القيمتين.

7.4.3 القيمة الحرارية العالية HHV

تعرف قيمة حرارة الاحتراق أو التسخين للوقود ،بانها عدد السعرات الحرارية (كيلو جول أو ميكا جول) المتحررة من الاحتراق التام ل 1 كغم أو1 لتر من الوقود . زيادة عدم التشبع تؤدي إلى انخفاض حرارة الاحتراق بسبب فقدان الهيدروجين وتزداد حرارة الاحتراق مع زيادة طول السلسلة.وبما انه

درجة عدم التشبع لنبات عدس الماء أعلى من الOedogonium فهذا يعني سيكون لنبات عدس الماء قيمة محتوى حراري للوقود أقل من الOedogonium ولكن كانت القيمة المقدرة لنبات عدس الماء أعلى (40.1 ميكا جول/كغم) ولل Oedogonium (39.7 ميكا جول / كغم).بغض النظر عن درجة عدم التشبع ، فأن استرات المثيل لحامض الأوليك (C18:1) له قيمة تسخين أعلى من استرات المثيل لحامض اللينوليك (C18:2) واللينولينيك (C18:3) [242]،من تشخيص GC-MS للأحماض الدهنية تبين أن نسبة استرات المثيل لحامض الأوليك في طحلب Oedogonium كانت بأعلى نسبة (11.33%)،مقارنة بنبات عدس الماء(5.45 %) وهذا يفسر الاختلاف بين القيمتين ومدى أهمية تأثير تركيبة الأحماض الدهنية على خصائص وجودة الوقود المنتج.

أظهرت القيم المحسوبة رياضياً لخصائص وقود الديزل الحيوي في هذه الدراسة، أن الدهون المستخلصة من الكتلة الحيوية لطحلب Oedogonium ونبات عدس الماء (Duckweed)، والتي تنمو بصورة طبيعية في مياه الصرف الصحي، مناسبة للاستخدام كوقود لأنها تتوافق مع معايير الديزل الحيوي ASTM D 6751 و EN 14214.

5.3 قياس عينات زيت الطحالب والديزل الحيوي والرواسب بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء(FTIR)

بيانات قياس (FT-IR) لعينات زيت طحلب Oedogonium ونبات عدس الماء (Duckweed) قبل الأسترة وبعد تفاعل الأسترة والرواسب الناتجة من التفاعل في الأشكال (3-1)،(3-2) على التوالي. من التحليل الطيفي للزيت والديزل الحيوي يبدو أن ترددات الامتصاص متقاربة وباختلافات إزاحة قليلة .ويرجع ذلك إلى التشابه الكيميائي الكبير بين الدهون الثلاثية (الزيت) واسترات المثيل (الديزل الحيوي).

يعرض جدول (3-5) نطاق الحزم وتفسيرها لمستخلص زيت الطحالب ونبات عدس الماء. حيث تظهر حزمة عند التردد 3020 سم$^{-1}$ في طيف مستخلص زيت عدس الماء و 3024 سم $^{-1}$لطحلب Oedogonium والتي تشير إلى اهتزاز مط آصرة C=C-H .عدم وجود حزمة عريضة في المنطقة 2500 - 3500 سم$^{-1}$ يؤكد انخفاض الرطوبة ومحتوى الأحماض الدهنية الحرة لعينات الاستخلاص [243]. مما يجنب التحلل المائي للدهون الثلاثية أو انخفاض كفاءة تفاعل الاسترة باستهلاك المحفز من قبل الأحماض الدهنية الحرة. كذلك ظهرت في كلا عينتي الاستخلاص حزم أقل من 3000سم$^{-1}$ وهي خاصة بمجاميع CH الاليفاتية. بالتحديد CH_2 العمود الفقري للدهون الثلاثية. بالإضافة إلى حزمة الاستر المميزة والمتمثلة بالكاربونيل (C= O) و(C – O) الأسترية عند 1741سم$^{-1}$, 1262سم $^{-1}$ لنبات عدس الماء و 1733 سم$^{-1}$ ، 1261 سم $^{-1}$ لل Oedogonium على التوالي. والذي يعزز وجود مركبات غير مشبعة ، ظهور حزمة الالكينات عند التردد 1521-1650 سم $^{-1}$ في طيف الاستخلاص لنبات عدس الماء و 1550 -1689 سم $^{-1}$ للOedogonhum. وكانت هذه النتائج متوافقة مع دراسة أجراها يوفاراني وآخرون[244] لزيت طحلب Cladophora وهو صنف من الطحالب الكبيرة حيث

ظهرت الحزم في الطيف كالآتي :CH 2925.3-2853 سم $^{-1}$, C=O 1724 سم $^{-1}$، C-CO-C عند 1262سم $^{-1}$, C=C عند $1624cm^{-1}$.

جدول 3-5 : تفسير حزم المستخلص لزيت نبات عدس الماء [a] (Duckweed) وطحلب [b] (Oedogonium)

الحزمة (سم$^{-1}$)	التفسير
3020 [a] 3024 [b]	اهتزاز المط لأصرة C=C-H
2854.50 - 2925.61[a] 2853.33 - 2924.45[b]	تعود هذه الحزم إلى اهتزاز المط لأصرة CH الاليفاتية
1741 [a] 1733 [b]	اهتزاز المط لأصرة C=O الاسترية وهي حزمة مميزة للكليسريدات
1695 [a] 1689 [b]	تعوى أيضا إلى اهتزاز مط لأصرة C= O
1650 – 1521 [a] 1643 -1550 [b]	تعود هذه الحزم إلى اهتزاز مط لأصرة C=C وهذا يشير الى وجود مركبات غير مشبعة
1262 [a] 1261 [b]	تعود الحزم إلى اهتزاز مط لأصرة C-O للأستر
1093- 1032 [a] 1094 -1033 [b]	تعود هذه الحزمة إلى اهتزاز المط لأصرة C-C
804 -675 [a] 805-710 [b]	اهتزاز الانحناء bending لأصرة C=C-H

الشكل (1-3,b) و(b, 2-3) والذي يمثل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للديزل الحيوي ناتج تفاعل الاسترة لطحلب Oedogonium ونبات عدس الماء ، على التوالي .الملاحظ في الطيف عدم وجود حزمة عريضة قوية عند 3200 – 3600 سم $^{-1}$ مما يشير إلى عدم وجود مجموعة OH وهذا يعني غياب الماء والكحول في الBD[224]. ظهرت أيضا ترددات الاهتزاز لآصرة C-H الاليفاتية عند 2857.26 سم $^{-1}$ و 2923.32 سم $^{-1}$ لنبات عدس الماء وعند 2924.45 , 2853.33 لل Oedogonium. نظرا لأن وقود الديزل الحيوي هو بشكل أساسي عبارة عن أستر أحادي الألكيل ،لذلك فأن حزمة الكاربونيل الأسترية C= O وحزمة C-O من الحزم المميزة لوقود الديزل الحيوي والتي تؤكد وجود الأوكسجين فيه ،وغيابها في طيف الديزل البترولي[245].

أكدت الدراسة (246) أن مجموعة كاربونيل الاستر تظهر بحدود 1700- 1725سم$^{-1}$. اما الدراسة (247) كشفت عن وجود ذروة الاسترات النموذجية والمتمثلة بمجموعة الكابونيل بين 1700- 1800 سم$^{-1}$ بينما الدراسة (248) حددت اهتزاز التمدد لمجموعة C=O الاسترية بين 1670- 1820 سم$^{-1}$

استناداً إلى طيف الديزل الحيوي في الشكل (1-3,b) و(2-3,b) فأن حزم الكاربونيل الاسترية تتوافق مع الادبيات المذكورة أعلاه حيث تقع عند 1672.64سم$^{-1}$ لنبات عدس الماء و 1695.01 سم$^{-1}$ للOedogonium .

بالإضافة إلى ذلك أفادت الدراسة (249) أن مجموعة C-O للأستر تظهر في حدود 1095 - 1125 سم $^{-1}$ بينما في الدراسة (248) ظهر طيف الديزل المنتج من الطحالب الكبيرة اهتزاز التمدد لC – O بين 1000- 1300 سم$^{-1}$. دراسة أخرى (250) ظهر اهتزاز التمدد لمجموعة C-O عند 1171- 1207سم$^{-1}$ وكانت هذه النتائج تتوافق مع الدراسات المذكورة أعلاه حيث ظهر اهتزاز المط لآصرة C-O عند 1261.47سم$^{-1}$ لنبات عدس الماء وعند 1260.11 سم $^{-1}$لOedogonium وبالتالي يمكن الاستنتاج أن وجود مكون الاستر (C =O وC – O) في وقود الديزل الحيوي قد تم الحصول عليه في هذه الدراسة.

الجدول (3-6) يلخص حزم الديزل الحيوي وتفسيرها لنبات عدس الماء وطحلب Oedogonium.

جدول 3-6 : تفسير حزم الديزل الحيوي لنبات عدس الماء (Duckweed) وطحلب الOedogonium

الحزمة (سم$^{-1}$)	التفسير
2857.26-2923.32 [a] 2853.33-2924.45 [b]	اهتزاز لاصرة C-H الاليفاتية وهذا يدل على وجود مجاميع CH_3، CH_2، CH
1672 .64 [a] 1695.01 [b]	اهتزاز مط لاصرة C=O الكاربونيل الاسترية
1519.71 -1542.08 [a] 1543.15 [b]	اهتزاز C-H الاليفاتية bending
1261 .47[a] 1260.11[b]	اهتزاز مط لاصرة C-O
1086.45[a] 1088.88 [b]	اهتزاز المط لاصرة C-C

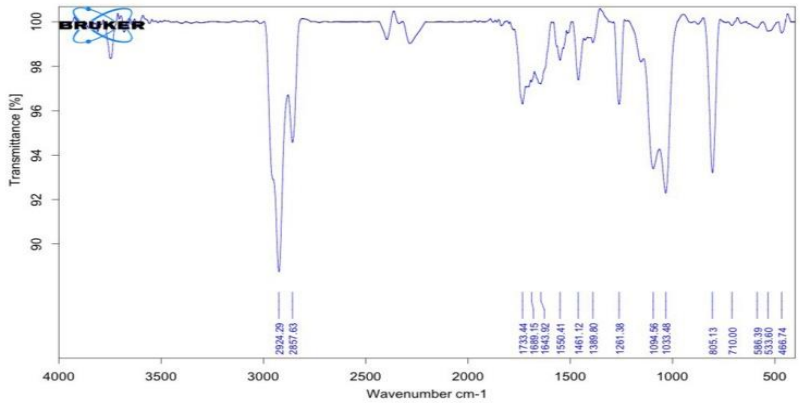
الكليسرول هو المنتج الثانوي لتفاعل الاسترة التبادلية أهم الحزم التي تظهر في طيف المركب هي :حزمة عريضة تعود لاهتزاز المط لآصرة OH والتي ظهرت عند 3393.40 سم $^{-1}$ لنبات عدس الماء وعند 3405.87 سم $^{-1}$ لطحلب Oedogonium .اهتزاز مط لآصرة C-H الأليفاتية والتي

ظهرت عند 2832.40 سم$^{-1}$ و 2942.28سم$^{-1}$ لنبات عدس الماء وعند 2934.86 سم$^{-1}$ و 2956.76 سم $^{-1}$ للOedogonium. كذلك يلاحظ في طيف المركب حزمة bending تعود إلى C-O-Hعند 1448.28سم $^{-1}$ لنبات عدس الماء و 8 1446.1سم $^{-1}$ لOedogonium بالإضافة إلى اهتزاز المط لآصرة C-O والذي ظهرعند 1078.86,1032.72 سم $^{-1}$ لنبات عدس الماء، وعند 1038.16و 1081.41سم$^{-1}$ للOedogonium .

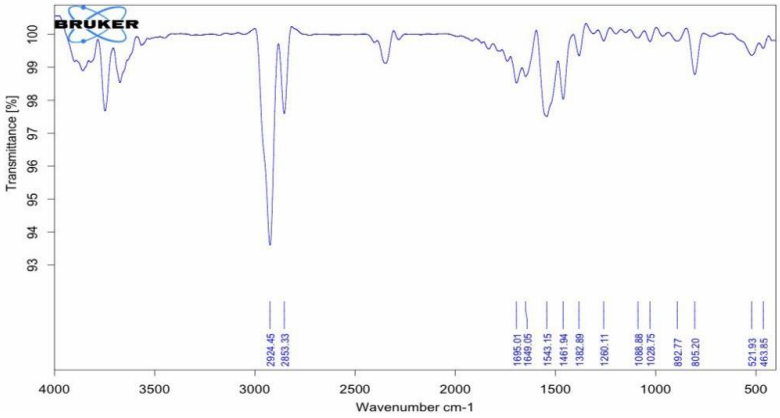
وكان هذا متوافقا مع (251) حيث ظهر اهتزاز المط لآصرة OH للكليسرول عند 3324.6سم$^{-1}$ واهتزاز المط لاصرة C-H الاليفاتية عند 2862.8 و 2929.6 سم $^{-1}$أما حزمة C-O-H فقد ظهرت بين 1486 -1403 سم $^{-1}$واهتزاز المط لآصرة C-O ظهر عند 1110سم$^{-1}$.كذلك تم مقارنة النتائج مع دراسة (252) ظهرت الحزمة العريضة لاهتزاز مط آصرة OH عند 3265 سم$^{-1}$ بينما اهتزاز المط لآصرة C-H الاليفاتية في المنطقة 2810 - 2950 سم $^{-1}$ كما لوحظ اهتزاز المط لآصرة C-O-H من 1400-1420 سم$^{-1}$.جدول (3-7) يلخص اهم الحزم وتفسيرها لكل من كليسرول عدس الماء والOedogonium.

جدول 3-7 : تفسير حزم الرواسب للديزل الحيوي لنبات عدس الماء(Duckweed) وطحلب Oedogonium

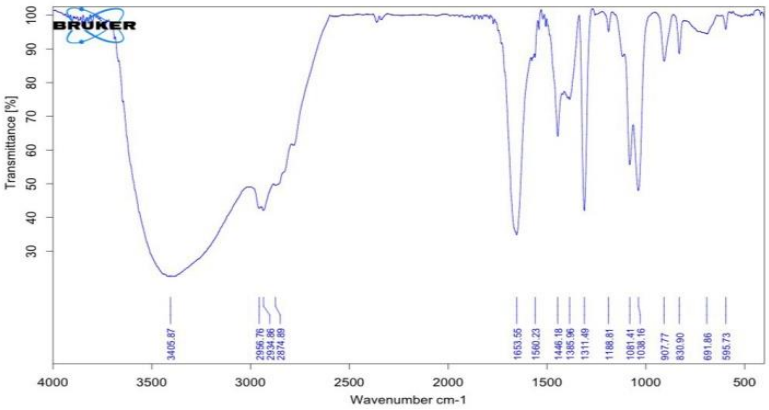
الحزمة (سم$^{-1}$)	التفسير
3393.40 [a] 3405.87 [b]	اهتزاز المط لاصرة O-H
2942.28 [a] و 2832.88 2956.76 [b] و 2934.86	اهتزاز مط لاصرة C-H الاليفاتية
1032.72[a] و1078.86 1038.16 [b] و 1081.41	اهتزاز مط لاصرة C-O



a- الزيت المستخلص من طحلب الOedogonium

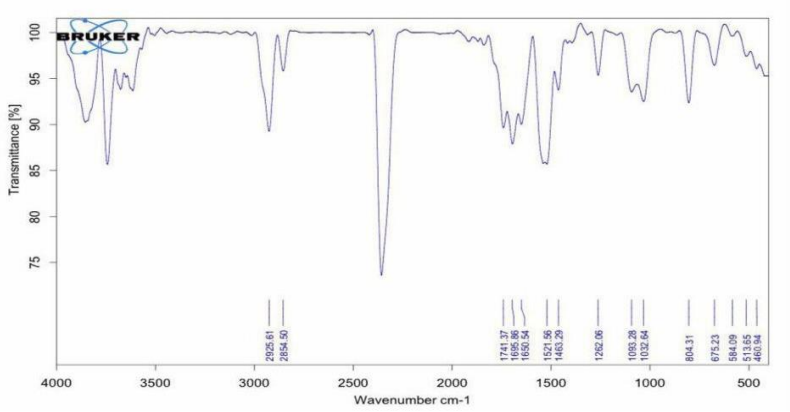


b - الديزل الحيوي للOedogonium

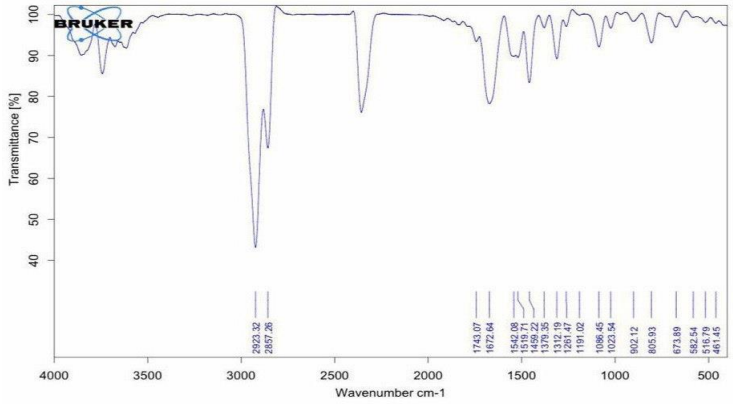


c- رواسب الديزل الحيوي للOedogonium

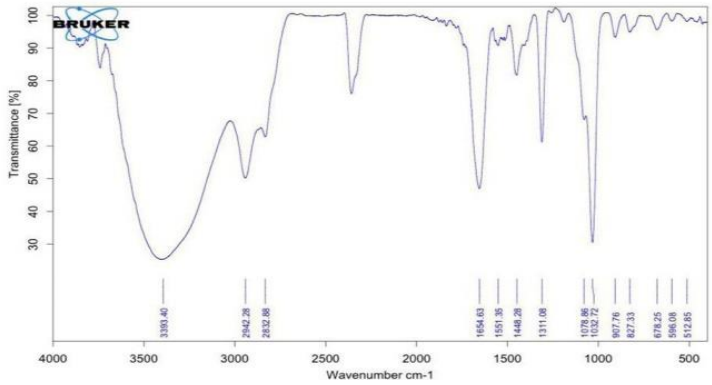
الشكل 3 -2 : نتائج قياسات تقنية FTIR لعينات طحلب الOedogonium



a-الزيت المستخلص من نبات عدس الماء(Duckweed)



b- الديزل الحيوي لنبات عدس الماء



c- رواسب الديزل الحيوي لنبات عدس الماء

الشكل3 -3 : نتائج قياسات تقنية FTIR لعينات نبات عدس الماء (Duckweed)

الاستنتاجات Conclusions

يمكن إدراج مجموعة من الاستنتاجات التي تم الوصول إليها من هذا العمل:

١. يمكن إنتاج وقود الديزل الحيوي من الطحالب الكبيرة لاحتواء الكتلة الحيوية على نسبة زيت وأحماض دهنية مناسبة ،وبالتالي فأن الرأي القائل بأن الطحالب الكبيرة ليست مناسبة لإنتاج الديزل الحيوي يحتاج أعادة النظر فيه.
٢. أمكانية إنتاج وقود الديزل الحيوي من نبات عدس الماء وهي الدراسة الأولى التي تناولت إنتاج وقود الديزل الحيوي من هذا النبات في العراق.
٣. جمع الطحالب ونبات عدس الماء من محطات الصرف الصحي مباشرة دون تنميتها بتوفير الظروف المثلى للنمو تعتبر طريقة اقتصادية وغير مكلفة للإنتاج.
٤. أثبتت طريقة الاستخلاص باستخدام مذيب كلوروفورم ميثانول (١:٢) بمساعدة تقنية الموجات فوق الصوتية، نجاحها في الاستخلاص لكونها أعطت أعلى استخلاص بزمن أقصر مقارنة باستخلاص Soxhlet.
٥. حسب المعادلات الرياضية لقياس الخواص الفيزيائية لأسترات مثيل الحماض الدهنية الناتجة من تفاعل الأستر فأن البايوديزل المنتج من طحلب الOedogonium ونبات عدس الماء كان مطابقا للمواصفات العالمية الأكثر شهرة ASTM D6751 الأمريكية و EN14214 الأوربية، باستثناء خاصية التدفق البارد التي أعطت قيمة منخفضة وهذا يعني ملائمة الوقود في الطقس الحار والبارد بدون مشاكل ،لكنه يحتاج إلى معالجة في الطقس البارد جدا أو المتجمد.

التوصيات Recommendations

١. تطوير البحث في مجال الطاقة المتجددة واستغلال المصادر المتوفرة محليا وبيئيا لغرض إنتاج وقود متجدد صديق للبيئة يساهم في خفض انبعاثات الغازات الدفيئة . مثل الطحالب و النباتات التي تنمو في مياه الصرف الصحي ، بقايا المحاصيل الزراعية ،نفايات زيت الطهي المستخدم ،وكذلك الطاقة الشمسية .

٢.الحصول على محفزات لعملية الاسترة من مصادر طبيعية كقشور البيض وغيرها.

٣. التأكيد على تواصل الدراسات حول إنتاج الديزل الحيوي من مصادر محلية لغرض الاعتماد على هذا الوقود في المستقبل.

٤. دمج زراعة الطحالب والنباتات المائية ذات الفائدة في إنتاج الوقود الحيوي والقدرة على إزالة العناصر الثقيلة من المياه الملوثة ، مع محطات معالجة مياه الصرف الصحي مما يوفر آلية لاستعادة واستغلال القيمة الكامنة في مياه الصرف الصحي البلدية وتحويل المخلفات المغذية إلى كتلة حيوية عالية الجودة يمكن استخدامها لمجموعة من المنتجات الحيوية من جهة ، والمساهمة في إزالة العناصر السامة التي يصعب إزالتها بطرق المعالجة التقليدية من جهة أخرى.

٥.الاهتمام بمجال الهندسة الوراثية من أجل التحكم في تركيبة الأحماض الدهنية المثالية التي توفر وقود عالي الجودة.

المصادر

[1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. World population prospects: the 2017 revision, key findings and advance tables. Working paper no. ESA/P/WP/248. 2017.

[2]Graham-Rowe D. Agriculture: beyond food versus fuel. Nature 2011;474 (7352):S6–8.

[3]IPCC. Climate change 2014: mitigation of climate change. In: Edenhofer O, Pichs- Madruga R, Sokona Y, Farahani E, Kadner S, Seyboth K, editors. Contribution of working group III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2014

[4]Yoro, Kelvin O., and Michael O. Daramola. "CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect." Advances in carbon capture. Woodhead Publishing, 2020. 3-28.

[5] O.A. Olaniyi, I.O. Olutimehin, O.A. Funmilayo, Review of climate change and its effect on Nigeria ecosystem, Int. J. Rural Dev. Environ. Health Res. 3 (3) (2019) 92–100.

[6] Mikhaylov, Alexey, et al. "Global climate change and greenhouse effect." Entrepreneurship and Sustainability Issues 7.4 (2020): 2897.

[7] Brahimi and others. “Global Warming as an Environmental Problem and Its Implications for International Law.” (2021).(in Arabic)

[8] Muhammad et al. A study on energy and global warming, Sudan University of Science and Technology, 2016(in Arabic)

[9] Prof. Dr. Blasim Jamil Khalaf. The use of biofuels in the international trade of strategic grains and its impact on Iraq. Journal of Baghdad College of Economic sciences University 40 (2014) (in Arabic)

[10]Abbas, Theleli, Mohamad Issa, and Adrian Ilinca. "Biomass cogeneration technologies: A review." Journal of Sustainable Bioenergy Systems 10.1 (2020): 1-15.

[11]Toklu, Ethem. "Biomass energy potential and utilization in Turkey." Renewable Energy 107 (2017): 235-244.

[12]Tkemaladze, G. Sh, and K. A. Makhashvili. "Climate changes and photosynthesis." Annals of agrarian science 14.2 (2016): 119-126.

[13]Gupta, Ram B., and Ayhan Demirbas. Gasoline, diesel, and ethanol biofuels from grasses and plants. Cambridge University Press, 2010.

[14]Tursi, Antonio. "A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion." Biofuel Research Journal 6.2 (2019): 962-979.

[15]Yokoyama, Shinya, and Yukihiko Matsumura. "The Asian biomass handbook: a guide for biomass production and utilization." The Japan Institute of Energy (2008): 61-62.

[16]Guan, Yanan, et al. "Biomass molded fuel in China: Current status, policies and suggestions." Science of the Total Environment 724 (2020): 138345.

[17]Ruan, Roger, et al. "Biofuels: introduction." Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. Academic Press, 2019. 3-43

[18]Ali, Mehmood, et al. "The use of crop residues for biofuel production." Biomass, biopolymer based materials, and bioenergy. Woodhead Publishing, 2019. 369-395.

[19]Koizumi, Tatsuji. Biofuels and food security: Biofuel impact on food security in Brazil, Asia and major producing countries. Springer, 2014.

[20]Ahmed, Jalal Omer. "The effect of biofuel crops cultivation on food prices stability and food security-A Review." EurAsian Journal of BioSciences 14.1 (2020).
[21]Grahn, Maria, Christian Azar, and Kristian Lindgren. "The role of biofuels for transportation in CO2 emission reduction scenarios with global versus regional carbon caps." Biomass and bioenergy 33.3 (2009): 360-371
[22]Kularathne, I. W., et al. "The effect of use of biofuels on environmental pollution—A review." Int. J. Renewable Energy Res. 9.3 (2019): 1355-1367.
[23]Rathour, Ranju Kumari, et al. "Biobutanol: New era of biofuels." International Journal of Energy Research 42.15 (2018): 4532-4545.
[24]Sindhu, Raveendran, et al. "Biofuel production from biomass: toward sustainable development." Current developments in biotechnology and bioengineering. Elsevier, 2019. 79-92.
[25]Naqvi, Muhammad, and Jinyue Yan. "First-generation biofuels." Handbook of clean energy systems (2015): 1-18.
[26]Baskar, G., I. Abarna Ebenezer Selvakumari, and R. Aiswarya. "Marine Algae–Future Source of Biofuels." Int J Mod Sci Technol 3.4 (2018): 72-82.
[27]Kurowska, Krystyna, et al. "Food security in the context of liquid biofuels production." Energies 13.23 (2020): 6247.
[28]Koupaie, E. Hosseini, et al. "Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review." Journal of Environmental Management 233 (2019): 774-784.
[29]Aparicio, E., et al. "Biofuels production of third generation biorefinery from macroalgal biomass in the Mexican context: An overview." Sustainable seaweed technologies (2020): 393-446.
[30]Abdulkareem-Alsultan, G., et al. "Biofuels: Past, present, future." Innovations in Sustainable Energy and Cleaner Environment. Springer, Singapore, 2020. 489-504.
[31]Siddiki, Sk Yasir Arafat, et al. "Microalgae biomass as a sustainable source for biofuel biochemical and biobased value-added products: An integrated biorefinery concept." Fuel 307 (2022): 121782.
[32]Correa, Diego F., et al. "Biodiversity impacts of bioenergy production: Microalgae vs. first generation biofuels." Renewable and Sustainable Energy Reviews 74 (2017): 1131-1146.
[33]Gouveia, Luísa, et al. "Microalgae biomass production using wastewater: treatment and costs: scale-up considerations." Algal Research 16 (2016): 167-176.
[34]Lima, Serena, et al. "Autochthonous microalgae grown in municipal wastewaters as a tool for effectively removing nitrogen and phosphorous." Journal of Water Process Engineering 38 (2020): 101647.
[35]Dahman, Yaser, et al. "An introduction to biofuels, foods, livestock, and the environment." Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy. Woodhead Publishing, 2019. 241-276.
[36]Ge, Yaming, Junzhi Liu, and Guangming Tian. "Growth characteristics of Botryococcus braunii 765 under high CO2 concentration in photobioreactor." Bioresource Technology 102.1 (2011): 130-134.
[37]Vassilev, Stanislav V., and Christina G. Vassileva. "Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview." Fuel 181 (2016): 1-33.
[38]Lü, Jing, Con Sheahan, and Pengcheng Fu. "Metabolic engineering of algae for fourth generation biofuels production." Energy & Environmental Science 4.7 (2011): 2451-2466.

[39]Datta, Arup, Aslam Hossain, and Sanjay Roy. "An overview on biofuels and their advantages and disadvantages." (2019): 1851-1858 .
[40]M. Tabatabaei, A. Mollahosseini, G. Najafpour, Biofuel production, in: Chapter 20 in Biochemical Engineering and Biotechnology, second ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2015, pp. 597–630.
[41]Acheampong, Michael, et al. "In pursuit of Sustainable Development Goal (SDG) number 7: Will biofuels be reliable?." Renewable and sustainable energy reviews 75 (2017): 927-937.
[42]Liew, Weng Hui, Mimi H. Hassim, and Denny KS Ng. "Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production." Journal of Cleaner Production 71 (2014):
[43]Romano, Silvia Daniela, and Patricio Aníbal Sorichetti. Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterization. Springer Science & Business Media, 2010.
[44]Gebremariam, S. N., and J. M. Marchetti. "Economics of biodiesel production." Energy Conversion and Management 168 (2018): 74-84.
[45]Gnanaprakasam, A., et al. "Recent strategy of biodiesel production from waste cooking oil and process influencing parameters: a review." Journal of Energy 2013 (2013).
[46]Ojumu, Tunde Victor, et al. "A review of current technology for biodiesel production: State of the art." (2013).
[47]Oh, You-Kwan, et al. "Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review." Bioresource Technology 257 (2018): 320-333.
[48]Ambat, Indu, Varsha Srivastava, and Mika Sillanpää. "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review." Renewable and sustainable energy reviews 90 (2018): 356-36.
[49]Bashir, Muhammad Aamir, et al. "Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review." Fuel Processing Technology 227 (2022): 107120.
[50]Atabani, Abdelaziz E., et al. "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics." Renewable and sustainable energy reviews 16.4 (2012): 2070-2093
[51]Haagenson, Darrin M., et al. "Implementing an in situ alkaline transesterification method fo canola biodiesel quality screening." Journal of the American Oil Chemists' Society 87.11 (2010): 1351-1358.
[52]Crabbe, Edward, et al. "Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties." Process biochemistry 37.1 (2001): 65-71.
[53]da Costa, Wanessa Almeida, et al. "Supercritical CO2 extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol." The Journal of Supercritical Fluids 147 (2019): 179-187.
[54]Rashid, Umer, and Farooq Anwar. "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil." Fuel 87.3 (2008): 265-273.
[55]Georgogianni, K. G., et al. "Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel." Fuel processing technology 89.5 (2008): 503-509.
[56]Rashtizadeh, Elnaz, Faezeh Farzaneh, and Zahra Talebpour. "Synthesis and characterization of Sr3Al2O6 nanocomposite as catalyst for biodiesel production." Bioresource technology 154 (2014): 32-37.
[57]Atabani, Abdelaziz E., et al. "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy

resource and its characteristics." Renewable and sustainable energy reviews 16.4 (2012): 2070-2093.
[58]Azam, M. Mohibbe, Amtul Waris, and N. M. Nahar. "Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India." Biomass and bioenergy 29.4 (2005): 293-302.
[59]Kamel, Dena A., et al. "Smart utilization of jatropha (Jatropha curcas Linnaeus) seeds for biodiesel production: Optimization and mechanism." Industrial crops and products 111 (2018): 407-413.
[60] Sandouqa, Arwa, and Zayed Al-Hamamre. "Energy analysis of biodiesel production from jojoba seed oil." Renewable energy 130 (2019): 831-842.
[61]Hashmi, Sidra, et al. "Biodiesel production by using CaO-Al2O3 Nano catalyst." International Journal of Engineering Research & Science 2.3 (2016): 43-49.
[62]Fadhil, Abdelrahman B., Emaad TB Al-Tikrity, and Ahmed M. Khalaf. "Transesterification of non-edible oils over potassium acetate impregnated CaO solid base catalyst." Fuel 234 (2018): 81-93.
[63]Halek, Farah, Armin Delavari, and Ali Kavousi-rahim. "Production of biodiesel as a renewable energy source from castor oil." Clean Technologies and Environmental Policy 15.6 (2013): 1063-1068.
[64]Moser, Bryan R. "Biodiesel production, properties, and feedstocks." Biofuels. Springer, New York, NY, 2011. 285-347.
[65]Kumar, Rajeev, Pankaj Tiwari, and Sanjeev Garg. "Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production." Fuel 104 (2013): 553-560.
[66]Kashyap, Shubham S., Parag R. Gogate, and Saurabh M. Joshi. "Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst (γ-alumina)." Chemical Engineering and Processing-Process Intensification 136 (2019): 11-16.
[67]Gurunathan, Baskar, and Aiswarya Ravi. "Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst." Bioresource technology 190 (2015): 424-428.
[68]Essamlali, Younes, et al. "Sodium modified fluorapatite as a sustainable solid bi-functional catalyst for biodiesel production from rapeseed oil." Renewable Energy 133 (2019): 1295-1
[69]Fan, Xiaohu, Xi Wang, and Feng Chen. "Ultrasonically assisted production of biodiesel from crude cottonseed oil." International Journal of Green Energy 7.2 (2010): 117-127.
[70]Elango, Ragul Karthick, et al. "Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization." Microchemical Journal 145 (2019): 1162-1168.
[71]Bouaid, A., et al. "Optimization of biodiesel production from jojoba oil." Process Safety and Environmental Protection 85.5 (2007): 378-382.
[72]Yaakob, Zahira, et al. "Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil." Renewable and sustainable energy reviews 18 (2013): 184-193 .
[73]Font de Mora, Emilio, César Torres, and Antonio Valero. "Thermoeconomic analysis of biodiesel production from used cooking oils." Sustainability 7.5 (2015): 6321-6335.
[74]Sarno, Maria, and Mariagrazia Iuliano. "Biodiesel production from waste cooking oil." Green

Processing and Synthesis 8.1 (2019): 828-836. Mannu, Alberto, et al. "Available technologies and materials for waste cooking oil recycling." Processes 8.3 (2020): 366.
[75]Mannu, Alberto, et al. "Available technologies and materials for waste cooking oil recycling." Processes 8.3 (2020): 366.
[76]Hamze, Hoda, Mandana Akia, and Farshad Yazdani. "Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology." Process Safety and Environmental Protection 94 (2015): 1-10.
[77]Marwaha, Akshey, et al. "Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: Current state and future scope." Fuel processing technology 181 (2018): 175-186.
[78]Maneerung, Thawatchai, et al. "Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure." Energy Conversion and Management 123 (2016): 487-497.
[79]Mohadesi, Majid, et al. "The use of KOH/Clinoptilolite catalyst in pilot of microreactor for biodiesel production from waste cooking oil." Fuel 263 (2020): 116659.
[80]Alves, C. T., et al. "Transesterification of waste frying oils using ZnAl2O4 as heterogeneous catalyst." Procedia Engineering 42 (2012): 1928-1945.
[81]Mohamed, R. M., et al. "High operative heterogeneous catalyst in biodiesel production from waste cooking oil." Egyptian Journal of Petroleum 29.1 (2020): 59-65.
[82]Chung, Zheng Lit, et al. "Life cycle assessment of waste cooking oil for biodiesel production using waste chicken eggshell derived CaO as catalyst via transesterification." Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 21 (2019): 101317.
[83]M. R. Abukhadra and M. A. Sayed, K+ trapped kaolinite (Kaol/K+) as low cost and eco-friendly basic heterogeneous catalyst in the transesterification of commercial waste cooking oil into biodiesel, Energy Convers. Manag., vol. 177, pp. 468–476, Dec. 2018.
[84]Nguyen, Hoang Chinh, et al. "Enzymatic production of biodiesel from insect fat using methyl acetate as an acyl acceptor: Optimization by using response surface methodology." Energy conversion and management 158 (2018): 168-175
[85]Syafiuddin, Achmad, et al. "The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review." Bioresource Technology Reports 12 (2020): 100608.
[86]Tariq, Muhammad, Saqib Ali, and Nasir Khalid. "Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 16.8 (2012): 6303-6316.
[87]Öner, Cengiz, and Şehmus Altun. "Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine." Applied energy 86.10 (2009): 2114-2120.
[88]Mutreja, Vishal, Satnam Singh, and Amjad Ali. "Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts." Renewable Energy 36.8 (2011): 2253-2258.
[89]Papargyriou, Despoina, et al. "Investigation of solid base catalysts for biodiesel production from fish oil." Renewable Energy 139 (2019): 661-669.
[90]Al Hatrooshi, Ahmed Said, Valentine C. Eze, and Adam P. Harvey. "Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications." Renewable Energy 145 (2020): 99-105.
[91]Seffati, Kambiz, et al. "Enhanced biodiesel production from chicken fat using. CaO/CuFe2O4

nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties." Fuel 235 (2019): 1238-1244.
[92]Rezania, Shahabaldin, et al. "Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications." Energy Conversion and Management 201 (2019): 112155.
[93]Powar, Ranveer Sachin, et al. "Algae: A potential feedstock for third generation biofuel." Materials Today: Proceedings (2022).
[94]Singh, Digambar, et al. "A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel." Fuel 262 (2020): 116553.
[95]Suganya, T., et al. "Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: a biorefinery approach." Renewable and Sustainable Energy Reviews 55 (2016): 909-941.
[96]Upare, Dipali P., and Pravin P. Upare. "Biomass-Derived Triglyceride: A Source of Renewable Aviation Fuel and Biodiesel." Alternative Energy Resources (2020): 193-222.
[97]Raj, J. Vinoth Arul, et al. "Biodiesel production from microalgae Nannochloropsis oculata using heterogeneous Poly Ethylene Glycol (PEG) encapsulated ZnOMn2+ nanocatalyst." Bioresource technology 282 (2019): 348-352.
[98]Kalavathy, G., and G. Baskar. "Synergism of clay with zinc oxide as nanocatalyst for production of biodiesel from marine Ulva lactuca." Bioresource technology 281 (2019): 234-2
[99]Guldhe, Abhishek, et al. "Biodiesel synthesis from wastewater grown microalgal feedstock using enzymatic conversion: A greener approach." Fuel 237 (2019): 1112-1118.
[100]Pandit, Priti R., and M. H. Fulekar. "Biodiesel production from microalgal biomass using CaO catalyst synthesized from natural waste material." Renewable Energy 136 (2019): 837- 845.
[101]Saengsawang, Boonyawee, et al. "The optimization of oil extraction from macroalgae, Rhizoclonium sp. by chemical methods for efficient conversion into biodiesel." Fuel 274 (2020): 117841.
[102]Ramaraj, Rameshprabu, David Dah-Wei Tsai, and Paris Honglay Chen. "Carbon dioxide fixation of freshwater microalgae growth on natural water medium." Ecological Engineering 75 (2015): 86-92.
[103]Jalilian, Neda, Ghasem D. Najafpour, and Mohammad Khajouei. "Macro and micro algae in pollution control and biofuel production–a review." ChemBioEng Reviews 7.1 (2020): 18-33.
[104]Hossain, ABM Sharif, et al. "Biodiesel fuel production from algae as renewable energy." American journal of biochemistry and biotechnology 4.3 (2008): 250-254.
[105]Abdullah, Bawadi, et al. "Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies." Renewable and sustainable energy reviews 107 (2019): 37-50.
[106]Aro, Eva-Mari. "From first generation biofuels to advanced solar biofuels." Ambio 45.1 (2016): 24-31.
[107]Mwaurah, Peter Waboi, et al. "Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization." Comprehensive reviews in food science and food safety 19.1 (2020): 3-20
[108]Ranjith Kumar, Ramanathan, Polur Hanumantha Rao, and Muthu Arumugam. "Lipid extraction methods from microalgae: a comprehensive review." Frontiers in Energy Research 2

(2015): 61.
[109]Li, Peng, Kiyoshi Sakuragi, and Hisao Makino. "Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review." Fuel Processing Technology 193 (2019): 295-303.
[110]Deshmukh, Suchit, Ritunesh Kumar, and Kiran Bala. "Microalgae biodiesel: A review on oil extraction, fatty acid composition, properties and effect on engine performance and emissions." Fuel Processing Technology 191 (2019): 232-247.
[111]Houlihan, Christopher M., Chi-Tang Ho, and Stephen S. Chang. "The structure of rosmariquinone—A new antioxidant isolated fromRosmarinus officinalis L." Journal of the American Oil Chemists' Society 62.1 (1985): 96-98.
[112]Seog, J. L., Y. Byung-Dae, and O. HM. "Rapid method for the determination of lipid from the green alga Botryococcus braunii." Biotechnol Tech 12 (1998): 553-556.
[113]Vinatoru, Mircea. "An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs." Ultrasonics sonochemistry 8.3 (2001): 303-313.
[114]Tiwari, Brijesh K. "Ultrasound: A clean, green extraction technology." TrAC Trends in Analytical Chemistry 71 (2015): 100-109.
[115]Zhang, Xiaolei, et al. "Ultrasonication assisted lipid extraction from oleaginous microorganisms." Bioresource technology 158 (2014): 253-261.
[116]Zhong, Jinfeng, et al. "The application of ultrasound and microwave to increase oil extraction from Moringa oleifera seeds." Industrial Crops and Products 120 (2018): 1-10.
[117]Moradi, Negin, and Masoud Rahimi. "Effect of ultrasound-and pulsed electric field-assisted enzymatic treatment on the recovery and quality of sunflower oil." Separation Science and Technology 54.6 (2019): 1043-1054.
[118]Cardoso-Ugarte, Gabriel Abraham, et al. "Microwave-assisted extraction of essential oils from herbs." Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 47.1 (2013): 63-72.
[119]Pikula, Konstantin, et al. "The advances and limitations in biodiesel production: feedstocks, oil extraction methods, production, and environmental life cycle assessment." Green Chemistry Letters and Reviews 13.4 (2020): 275-294.
[120]Gude, Veera Gnaneswar, et al. "Microwave energy potential for biodiesel production." Sustainable Chemical Processes 1.1 (2013): 1-31.
[121]Gude, Veera Gnaneswar, et al. "Microwave energy potential for biodiesel production." Sustainable Chemical Processes 1.1 (2013): 1-31.
[122]Rahimi, M. A., et al. "Microwave-assisted extraction of lipid from fish waste." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 206. No. 1. IOP Publishing, 2017.
[123]Callegari, Arianna, et al. "Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: a state-of-the-art review." Critical Reviews in Environmental Science and Technology 50.4 (2020): 384-436.
[124]Balasubramanian, Rajesh Kumar, Thi Thai Yen Doan, and Jeffrey Philip Obbard. "Factors affecting cellular lipid extraction from marine microalgae." Chemical Engineering Journal 215 (2013): 929-936.
[125]Khattab, Rabie Y., and Mohammad A. Zeitoun. "Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques." LWT-Food Science and Technology 53.1 (2013): 338-345.

[126]Akalın, Mehmet K., Kubilay Tekin, and Selhan Karagöz. "Supercritical fluid extraction of biofuels from biomass." Environmental Chemistry Letters 15.1 (2017): 29-41.
[127]Patel, Alok, et al. "Extraction of lipids from algae using supercritical carbon dioxide." Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Elsevier, 2020. 17-39.
[128]Arumugham, Thanigaivelan, et al. "Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications–A review." Chemosphere 271 (2021): 129525.
[129]Molino, Antonio, et al. "Extraction of astaxanthin and lutein from microalga Haematococcus pluvialis in the red phase using CO2 supercritical fluid extraction technology with ethanol as co-solvent." Marine drugs 16.11 (2018): 43.
[130]Maran, J. Prakash, and B. Priya. "Supercritical fluid extraction of oil from muskmelon (Cucumis melo) seeds." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 47 (2015): 71-78.
[131]Valladares-Diestra, Kim, Luciana Porto de Souza Vandenberghe, and Carlos Ricardo Soccol. "Oilseed enzymatic pretreatment for efficient oil recovery in biodiesel production industry: a review." BioEnergy Research 13.4 (2020): 1016-1030.
[132]Yusoff, Masni Mat, et al. "Aqueous enzymatic extraction of Moringa oleifera oil." Food chemistry 211 (2016): 400-408.
[133]Gebremariam, Shemelis Nigatu, and Jorge Mario Marchetti. "Biodiesel production technologies." Aims Energy 5.3 (2017): 425-457.
[134]Ma, Fangrui, and Milford A. Hanna. "Biodiesel production: a review." Bioresource technology 70.1 (1999): 1-15.
[135]Bilgin, Atilla, Orhan Durgun, and Zehra Sahin. "The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance." Energy sources 24.5 (2002): 431-440.
[136]Slomkowski, Stanislaw, et al. "Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)." Pure and Applied Chemistry 83.12 (2011): 2229-2259.
[137]Chiaramonti, D., et al. "Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production." Biomass and bioenergy 25.1 (2003): 85-99.
[138]Mahanta, P., and A. Shrivastava. "Technology development of bio-diesel as an energy alternative." Department of Mechanical Engineering Indian Institute of Technology (2004): 1-1
[139]Czernik, Stefan, and A. V. Bridgwater. "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil." Energy & fuels 18.2 (2004): 590-598.
[140]Mishra, Vijay Kumar, and Rachna Goswami. "A review of production, properties and advantages of biodiesel." Biofuels 9.2 (2018): 273-289.
[141] Mahanta, P., and A. Shrivastava. "Technology development of bio-diesel as an energy alternative." Department of Mechanical Engineering Indian Institute of Technology (2004): 1-19.
[142]Abbaszaadeh, Ahmad, et al. "Current biodiesel production technologies: A comparative review." Energy Conversion and Management 63 (2012): 138-148.
[143]Singh, S. P., and Dipti Singh. "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review." Renewable and sustainable energy reviews 14.1 (2010): 200-216.

[144]Seifi, H., and S. M. Sadrameli. "Bound cleavage at carboxyl group-glycerol backbone position in thermal cracking of the triglycerides in sunflower oil." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 121 (2016): 1-10.
[145]Soltani, Soroush, et al. "Synthesis of biodiesel through catalytic transesterification of various feedstocks using fast solvothermal technology: a critical review." Catalysis Reviews 57.4 (2015): 407-435.
[146]Van Gerpen, Jon, et al. "Biodiesel production technology." National renewable energy laboratory 1617 (2004): 80401-3393.
[147]Mohiddin, Mohd Nurfirdaus Bin, et al. "Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review." Journal of Industrial and Engineering Chemistry 98 (2021): 60-81.
[148]Roushdy, Mai Hassan. "Heterogeneous biodiesel catalyst from steel slag resulting from an electric arc furnace." Processes 10.3 (2022): 465.
[149]Marchetti, J. M. "Economics of biodiesel production: Review." Energy Convers Manag 168 (2018): 74-84.
[150]Jain, Siddharth, and M. P. Sharma. "Kinetics of acid base catalyzed transesterification of Jatropha curcas oil." Bioresource technology 101.20 (2010): 7701-7706.
[151]Leung, Dennis YC, Xuan Wu, and M. K. H. Leung. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." Applied energy 87.4 (2010): 1083-1095.
[152]Syazwani, O. N., et al. "Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (Tapes belcheri S.) material for enhancement of biodiesel production." Process Safety and Environmental Protection 105 (2017): 303-315.
[153]Wei, Ziku, Chunli Xu, and Baoxin Li. "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production." Bioresource technology 100.11 (2009): 2883-2885.
[154]Venkat Reddy, Chinta Reddy, Reed Oshel, and John G. Verkade. "Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides." Energy & Fuels 20.3 (2006): 1310-1314.
[155]Issariyakul, Titipong, and Ajay K. Dalai. "Biodiesel from vegetable oils." Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014): 446-471.
[156]Lokman, Ibrahim M., et al. "Carbohydrate-derived solid acid catalysts for biodiesel production from low-cost feedstocks: a review." Catalysis Reviews 56.2 (2014): 187-219.
[157]Ahmad, Junaid, et al. "Study of fuel properties of rubber seed oil based biodiesel." Energy Conversion and Management 78 (2014): 266-275.
[158]Verma, Puneet, and M. P. Sharma. "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks." Renewable and sustainable energy reviews 62 (2016): 1063-1071.
[159]Eevera, T., K. Rajendran, and S. J. R. E. Saradha. "Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions." Renewable Energy 34.3 (2009): 762-765.
[160]Chozhavendhan, S., et al. "A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes." Current Research in Green and Sustainable Chemistry 1 (2020): 1-6.
[161]Baskar, G., I. Aberna Ebenezer Selvakumari, and R. J. B. T. Aiswarya. "Biodiesel production

from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst." Bioresource technology 250 (2018): 793-798.
[162]Sharma, Y. C., and Bhaskar Singh. "A hybrid feedstock for a very efficient preparation of biodiesel." Fuel Processing Technology 91.10 (2010): 1267-1273.
[163]Suwanno, Saowakon, et al. "The production of biodiesel using residual oil from palm oil mill effluent and crude lipase from oil palm fruit as an alternative substrate and catalyst." Fuel 195 (2017): 82-87 .
[164]Salam, Kamoru A., Sharon B. Velasquez-Orta, and Adam P. Harvey. "A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 65 (2016): 1179-1198.
[165]Dhawane, Sumit H., Tarkeshwar Kumar, and Gopinath Halder. "Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel." Energy Conversion and Management 167 (2018): 176-202.
[166]Mansir, Nasar, et al. "Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018): 3645-3655.
[167]Korkut, Ibrahim, and Mahmut Bayramoglu. "Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil." Renewable energy 116 (2018): 543-551.
[168]Reddy, A. N. R., et al. "Active heterogeneous CaO catalyst synthesis from Anadara granosa (Kerang) seashells for Jatropha biodiesel production." MATEC Web of Conferences. Vol. 87. EDP Sciences, 2017.
[169] Reddy, A. N. R., et al. "Methanolysis of Crude Jatropha oil using heterogeneous catalyst from the seashells and eggshells as green biodiesel." ASEAN Journal on Science and Technology for Development 32.1 (2015): 16-30.
[170]Karpagam, Rathinasamy, Kalimuthu Jawaharraj, and Ramasamy Gnanam. "Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade approach for sustainable bioenergy." Science of The Total Environment 766 (2021): 144236.
[171]Freedman, B. E. H. P., E. H. Pryde, and T. L. Mounts. "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils." Journal of the American Oil Chemists Society 61.10 (1984): 1638-1643.
[172]Mata, T. M., et al. "Sustainable production of biodiesel from tallow, lard and poultry fat and its quality evaluation." Chemical Engineering 19.3 (2010).
[173]Felizardo, Pedro, et al. "Production of biodiesel from waste frying oils." Waste management 26.5 (2006): 487-494.
[174]Ramadhas, Arumugam Sakunthalai, Simon Jayaraj, and Chandrashekaran Muraleedharan. "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil." Fuel 84.4 (2005): 335-340.
[175]Naranjo, Juan Camilo, et al. "Lipase supported on granular activated carbon and activated carbon cloth as a catalyst in the synthesis of biodiesel fuel." Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 66.1-2 (2010): 166-171.

[176] Giraldo, Liliana, and Juan Carlos Moreno-Piraján. "Lipase supported on mesoporous materials as a catalyst in the synthesis of biodiesel from Persea americana mill oil." Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 77 (2012): 32-38.
[177]Rizwanul Fattah, I. M., et al. "State of the art of catalysts for biodiesel production." Frontiers in Energy Research (2020): 101.
[178]Angulo, Beatriz, et al. "Comparison of chemical and enzymatic methods for the transesterification of waste fish oil fatty ethyl esters with different alcohols." ACS omega 5.3 (2020): 1479-1487.
[179]Tan, Kok Tat, and Keat Teong Lee. "A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges." Renewable and Sustainable Energy Reviews 15.5 (2011): 2452-2456.
[180]Bora, Akash Pratim, Dipanshu Prakash Gupta, and Krishna Sandilya Durbha. "Sewage sludge to bio-fuel: A review on the sustainable approach of transforming sewage waste to alternative fuel." Fuel 259 (2020): 116262.
[181]Peter, Alex Soly, et al. "Optimization of biodiesel production by transesterification of palm oil and evaluation of biodiesel quality." Materials Today: Proceedings 42 (2021): 1002-1007 .
[182]Al Hatrooshi, Ahmed Said, Valentine C. Eze, and Adam P. Harvey. "Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications." Renewable Energy 145 (2020): 99-105.
[183]Borges, Markus E., and L. Díaz. "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 16.5 (2012): 2839-2849.
[184]Atadashi, I. M., et al. "Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks." Renewable and sustainable energy reviews 16.5 (2012): 3275-328.
[185]Bohlouli, Ali, and Leila Mahdavian. "Catalysts used in biodiesel production: a review." Biofuels 12.8 (2021): 885-898.
[186]Atadashi, I. M., et al. "The effects of catalysts in biodiesel production." (2011).
[187] Cerveró, José María, José Coca, and Susana Luque. "Production of biodiesel from vegetable oils." Grasas y aceites 59.1 (2008): 76-83.
[188]Goff, Michael J., et al. "Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil." Journal of the American Oil Chemists' Society 81.4 (2004): 415-420.
[189]Bušić, Arijana, et al. "Recent trends in biodiesel and biogas production." Food technology and biotechnology 56.2 (2018): 152.
[190]Francisco, Erika C., et al. "Microalgae as feedstock for biodiesel production: carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality." Journal of Chemical Technology & Biotechnology 85.3 (2010): 395-403.
[191]Suwannapa, Pongsakorn, and Nakorn Tippayawong. "Optimization of two-step biodiesel production from beef tallow with microwave heating." Chemical Engineering Communications 204.5 (2017): 618-624.
[192]Enamala, Manoj Kumar, et al. "Production of biofuels from microalgae-A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae." Renewable and Sustainable Energy Reviews 94 (2018): 49-68.

[193]Calero, Juan, et al. "Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil." Fuel 122 (2014): 94-102.
[194]Faruque, Mohammed O., Shaikh A. Razzak, and Mohammad M. Hossain. "Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil—a review." Catalysts 10.9 (2020): 1025.
[195]Granados, M. López, et al. "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide." Applied Catalysis B: Environmental 73.3-4 (2007): 317-326.
[196]Kawashima, Ayato, Koh Matsubara, and Katsuhisa Honda. "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production." Bioresource Technology 100.2 (2009): 696-700.
[197]Avhad, M. R., and J. M. Marchetti. "A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production." Renewable and sustainable energy reviews 50 (2015): 696-718
[198]Aransiola, Elizabeth Funmilayo, et al. "A review of current technology for biodiesel production: State of the art." Biomass and bioenergy 61 (2014): 276-297.
[199]Muthu, H., et al. "Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via tranesterification." Brazilian Journal of Chemical Engineering 27 (2010): 601-608.
[200]Shu, Qing, et al. "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst." Applied Energy 87.8 (2010): 2589-2596.
[201]Nasreen, Sadia, et al. "Review of catalytic transesterification methods for biodiesel production." Biofuels: State of Development 93 (2018).
[202]Sarno, Maria, and Mariagrazia Iuliano. "Active biocatalyst for biodiesel production from spent coffee ground." Bioresource technology 266 (2018): 431-438.
[203]Saranya, G., and T. V. Ramachandra. "Novel biocatalyst for optimal biodiesel production from diatoms." Renewable Energy 153 (2020): 919-934.
[204]Qiu, Fengxian, et al. "Heterogeneous solid base nanocatalyst: preparation, characterization and application in biodiesel production." Bioresource technology 102.5 (2011): 4150-4156.
[205]Vahid, Behgam Rahmani, et al. "Reusability enhancement of combustion synthesized MgO/MgAl2O4 nanocatalyst in biodiesel production by glow discharge plasma treatment." Energy Conversion and Management 143 (2017): 23-32.
[206]Hu, Shengyang, et al. "Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe3O4 for biodiesel production." Applied Energy 88.8 (2011): 2685-2690.
[207]Madhuvilakku, Rajesh, and Shakkthivel Piraman. "Biodiesel synthesis by TiO2–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process." Bioresource technology 150 (2013): 55-59.
[208]Tahvildari, Kambiz, et al. "The study of CaO and MgO heterogenic nano-catalyst coupling on transesterification reaction efficacy in the production of biodiesel from recycled cooking oil." Journal of Environmental Health Science and Engineering 13.1 (2015): 1-9.
[209] López-Bascón, M. A., and MD Luque De Castro. "Soxhlet extraction." Liquid-phase extraction. Elsevier, 2020. 327-354.
[210] Suarsini, Endang. "Utilization ultrasonic to increase the efficiency of oil extraction for microalgae indigenous isolates from pond gresik, east java." 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET). IEEE, 2011.

[211] D'oca, Marcelo G. Montes, et al. "Production of FAMEs from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the Chlorella pyrenoidosa." Biomass and bioenergy 35.4 (2011): 1533-1538 .
[212] Sati, Himanshu, et al. "Microalgal lipid extraction strategies for biodiesel production: A review." Algal research 38 (2019): 101413.
[213]Folch, Jordi, Mark Lees, and Gerald H. Sloane Stanley. "A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues." J biol Chem 226.1 (1957): 497-509.
[214] EG, Blight. "A rapid method of total lipid extraction and purification." Can, J. Biochem. Physiol 37 (1959): 911-917.
[215] Xiao, Liping. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from marine products. Diss. 2010.
[216] Bajhaiya, A. K., et al. "Algal biodiesel: the next generation biofuel for India." Asian J. Exp. Biol. Sci 4 (2010): 728-739.
[217] Khola, Ghazala, and B. Ghazala. "Biodiesel production from algae." Pak. J. Bot 44.1 (2012): 379-381.
[218] Setyorini, H. B., and A. Puspitasari. "Fat, water and ash content in Chlorophyceae, Rhodophyceae and Phaeophyceae macroalgae at Sepanjang Beach, Yogyakarta, Indonesia." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 744. No. 1. IOP Publishing, 2021.
[219] Fatima, Nighat, et al. "Transesterification of oil extracted from freshwater algae for biodiesel production." Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 38.15 (2016): 2306-2311.
[220] Arefin, Md Arman, Fazlur Rashid, and Amirul Islam. "A review of biofuel production from floating aquatic plants: an emerging source of bio-renewable energy." Biofuels, Bioproducts and Biorefining 15.2 (2021): 574-591.
[221] Gusain, Rita, and Surindra Suthar. "Potential of aquatic weeds (Lemna gibba, Lemna minor, Pistia stratiotes and Eichhornia sp.) in biofuel production." Process Safety and Environmental Protection 109 (2017): 233-241.
[222] Baek, GahYoung, Maham Saeed, and Hyung-Kyoon Choi. "Duckweeds: their utilization, metabolites and cultivation." Applied Biological Chemistry 64.1 (2021): 1-15.
[223] Hoekman, S. Kent, et al. "Review of biodiesel composition, properties, and specifications." Renewable and sustainable energy reviews 16.1 (2012): 143-169.
[224] Kaisan, M. U., Anafi, F. O., Nuszkwoski, J., Kulla, D. M. and Umaru, S. "GC/MS Analysis of Methyl Esters of Biodiesel Produced from Cotton Seed Oil"Nigerian Journal of Solar Energy,Vol.27 ,2016.
[225] Sarin, Rakesh, et al. "Jatropha–palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia." Fuel 86.10-11 (2007): 1365-1371.
[226] Alcantara, R., et al. "Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow." Biomass and bioenergy 18.6 (2000): 515-527.
[227] Enwereuzoh, Uzochukwu, Kevin Harding, and Michelle Low. "Characterization of biodiesel produced from microalgae grown on fish farm wastewater." SN Applied Sciences 2.5 (2020): 1-10.
[228]Abomohra, Abd El-Fatah, Amal Hamed El-Naggar, and Areej Ali Baeshen. "Potential of

macroalgae for biodiesel production: screening and evaluation studies." Journal of bioscience and bioengineering 125.2 (2018): 231-237
[229] Mohmmed, Soha, et al. "Screening of four green microalgae potentially used as feedstock for biodiesel and nutraceuticals." (2022).
[230] Moreno-Garcia, L., et al. "Factors affecting the fatty acid profile of wastewater-grown-algae oil as feedstock for biodiesel." Fuel 304 (2021): 121367 .
[231]Wang, Feifei, et al. "Evaluation of oleaginous eustigmatophycean microalgae as potential biorefinery feedstock for the production of palmitoleic acid and biodiesel." Bioresource technology 270 (2018): 30-37.
[232] Benjumea, Pedro, John R. Agudelo, and Andrés F. Agudelo. "Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on engine performance, combustion characteristics, and emissions." Energy & Fuels 25.1 (2011): 77-85.
[233] Ramos, María Jesús, et al. "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties." Bioresource technology 100.1 (2009): 261-268
[234] Abdulvahitoğlu, Aslı. "Predicted fuel characteristics of prunus avium seed oil as a candidate for biodiesel production." International Journal of Automotive Engineering and Technologies 8.4 (2019): 165-171
[235] Knothe, Gerhard. "Analyzing biodiesel: standards and other methods." Journal of the American Oil Chemists' Society 83.10 (2006): 823-833.
[236] Gangadhar, Katkam N., et al. "Assessment and comparison of the properties of biodiesel synthesized from three different types of wet microalgal biomass." Journal of Applied Phycology 28.3 (2016): 1571-1578
[237] Moser, Bryan R., and Steven F. Vaughn. "Efficacy of fatty acid profile as a tool for screening feedstocks for biodiesel production." Biomass and bioenergy 37 (2012): 31-41.
[238] Imahara, Hiroaki, Eiji Minami, and Shiro Saka. "Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition." Fuel 85.12-13 (2006): 1666-1670.
[239] Stansell, Graham Robert, Vincent Myles Gray, and Stuart David Sym. "Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality." Journal of Applied Phycology 24.4 (2012): 791-801
[240] Folayan, Adewale Johnson, et al. "Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass." Energy Reports 5 (2019): 793-806.
[241]Yaşar, Fevzi. "Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type." Fuel 264 (2020): 116817
[242]Taufiq-Yap, Yun Hin, Nurul Fitriyah Abdullah, and Mahiran Basri. "Biodiesel production via transesterification of palm oil using NaOH/Al2O3 catalysts." Sains Malaysiana 40.6 (2011): 587-594.
[243] Shancita, I., et al. "Comparative analysis on property improvement using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR)(1H and 13C) spectra of various biodiesel blended fuels." Energy & Fuels 30.6 (2016): 4790-4805
[244] Yuvarani, Mani, et al. "Extraction and characterization of oil from macroalgae Cladophora

glomerata." Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 39.23 (2017): 2133-2139.
[245] Bradley, Mike. "Biodiesel (FAME) Analysis by FT-IR." Application Note: 51285 Thermo Fischer Scientific (2007).
[246] N.A.M. Shohaimi, F.N.S. Marodzi, Malaysian J. Analyt. Sci. 22 (2018) 157–165.
[247] S.N. Rabelo, V.P. Ferraz, L.S. Oliveira, A.S. Franca, Int. J. Environ. Sci. Dev. 6 (2015) 964-969.
[248] Ahmed, Abu S. "Biodiesel production from macro algae as a green fuel for diesel engine." Journal of Energy and Environment 2.1 (2010).
[249] M. Farooq, A. Ramli, D. Subbarao, J. Clean. Prod. 59 (2015) 131–140.
[250] Ivanoiu, A., et al. "Comparative study on biodiesel synthesis from different vegetables oils." Chem. Bull 56.70 (2011): 94-98.
[251] Hidawati, E. Nor, and AM Mimi Sakinah. "Treatment of glycerin pitch from biodiesel production." International Journal of Chemical and Environmental Engineering 2.5 (2011).
[252] Danish, Muhammad, et al. "Response surface methodology based optimized purification of the residual glycerol from biodiesel production process." Chiang Mai Journal of Science 44.4 (2017): 1570-1582.

الملاحق

Duckweed:.

$$\boldsymbol{ADU} = \sum \boldsymbol{MfA} * \boldsymbol{CfA}$$

$$ADU = (1 * 1.28) + (1 * 3.77) + (1 * 0.82) + (2 * 14.20) + (3 * 0.79) + (3 * 17.60) = 89.44 = 0.89$$

1) $\boldsymbol{CN = -6.668\,ADU + 62.87}$

$$CN = -6.668(0.89) + 62.87$$

$$CN = 56.94$$

2) $\boldsymbol{IV = 74.373\,ADU + 12.71}$

$$\text{IV} = 74.373\ (0.89) + 12.71$$

$$IV = 78.9$$

3) $\boldsymbol{KV = -0.6316 ADU + 5.2065}$

$$\text{KV} = -0.6316\ (0.89) + 5.2065$$

$$KV = 4.64$$

4) $\boldsymbol{Density = 0.0055\,ADU + 0.8726}$

$$\text{Density} = 0.004895 + 0.8726$$

$$\text{Density} = 0.88$$

5) $\boldsymbol{HHV = 1.7601\,ADU + 38.534}$

$$HHV = 1.566 + 38.534 = 40.1$$

6) $\boldsymbol{LCSF = (0.1 * C16) + (0.5 * C18) + (1 * C20) + (1.5 * C22) + (2 * C24)}$

$LCSF = 0.1 * 11.43) + (0.5 * 0.72) + (1 * 5.69$

$LCSF = 1.143 + 0.36 = 7.19$

7) $\boldsymbol{CFPP = 3.1417 * LCSF - 16.477}$

$CFPP = 22.59 - 16.477 = 6.1$

8) $\boldsymbol{OS = \frac{117.9295}{C18{:}2 + C18{:}3} + 2.5905}$

$OS = \frac{117.9295}{32.59} + 2.5905$

$OS = 5.6$

Oedogonium

$\boldsymbol{ADU = (1 * 2.87) + (1 * 7.24) + (1 * 4.46) + (2 * 9.59) + (3 * 10.99)}$

$ADU = 66.72 = 0.6672$

1) $\boldsymbol{CN = -6.668\ (0.6672) + 62.87 = 58.42}$

2) $\boldsymbol{IV = 74.373\ ADU + 12.71}$

$IV = 74.373(0.6672) + 12.71 = 62.33$

3)$\boldsymbol{KV = -0.6316 ADU + 5.20065}$

$KV = -0.4214 + 5.2065 = 4.79$

4)$\boldsymbol{Density = 0.0055 ADU + 0.8726}$

$Density = 0.0055(0.6672) + 0.8726 = 0.87$

5) $\boldsymbol{HHV = 1.7601\ ADU + 38.534}$

$HHV = 1.17601(0.6672) + 38.534 = 39.7$

6) $\boldsymbol{LCSF = (0.1 * 12.67) + (0.5 * 0.57) + (1 * 5.64)}$

$LCSF = 7.19$

7) $\boldsymbol{CFPP = 3.1417 * LCSF - 16.477}$

$CFPP = 22.595 - 16.477 = 6.12$

8) $\boldsymbol{OS = \frac{117.9295}{C18{:}2 + C18{:}3} + 2.5905}$

$OS = \frac{117.9295}{20.58} + 2.5905$

$0S = 8.3$

Abstract

This study aimed to use raw materials as sources for the production of liquid biofuel (biodiesel) from algae and aquatic plants that grow naturally in wastewater, specifically macroalgae such as Oedogonium and aquatic plant (Duckweed), water lentils. Wastewater to achieve two benefits simultaneously, which is to purify water from heavy elements and toxic substances before they are released to water bodies, and to obtain a cheap resource of biomass that can be used in many applications, including the production of biofuels. The wet biomass represented by Oedogonium algae and water lentils was collected and dried at room temperature, after which the dry biomass was ground for the purpose of extracting oil, which is the raw material for biodiesel fuel.

The extraction was carried out by four common methods including (soxhlet, chloroform and methanol solvent mixture using ultrasound, folch, bligh and dyer). The extraction method using chloroform-methanol (1:2) extraction solvent mixture using ultrasound gave the highest extraction percentage, which was 22%. of the oil extracted from 1 gram of Oedogonium) and 25% of the oil extracted from 1 gram of the water lentil plant. After extraction, the esterification reaction was carried out using a basic catalyst (sodium hydroxide). After the end of the reaction time, the fatty acids of the biodiesel fuel produced by the esterification reaction were identified using the GC-FID technique. The fatty acid composition plays an important role in diagnosing the suitability of the resulting fatty acid esters as biodiesel fuel.

The GC-FID data indicated that the water lentil plant was superior in the percentage of total fatty acids, which amounted to 69.09%, while in Oedogonium algae it reached 63.89%. The percentage of saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids of water lentils and Oedogonium, respectively, was (30.62%, 5.87%, 32.59%) (28.74%, 14.57%, 20.58%). Thus, the percentage of saturated fatty acids is relative to the total acids in the two samples. It is (44.33%) and the unsaturated fatty acids (55.66%) of the water lentil plant and Oedogonium algae (44.98%, 55.01%). FTIR technique was used to investigate the esterification reaction and follow the bundles of the functional groups before and after the reaction .

Reliable mathematical equations were used to estimate the properties of biodiesel, which is a direct measurement method used in many studies to shorten the time and effort to examine the many types of proposed sources for the production of biodiesel. The values of the measured properties were in accordance with the American and European international specifications. Except for the cold flow characteristic, it gave a lower value for operation in cold weather, and this indicates the suitability of the diesel produced from these two sources for use in hot climates. Thus, this study concluded that biodiesel can be produced from Oedogonium algae and water lentils. This study is considered the first of its kind locally that used the water lentil plant in the production of biodiesel.

Repulic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific research
University of Thi-Qar/college of science Chemistry Department

Study of the Biodiesel production From Oedogonium and Duckweed

By

Hala Jaber Ali AL-Taee

To

The Council of College of Science University of Thi-Qar
as a part of the requirements for obtaining amaster's degree
In Chemistry
Supervised By

Asst. prof. Dr. Asaad Hameed Sayer

Asst.prof.Dr. Saleem Ethaib Mohammed

2022 A.D 1444 A.H