

مجلة جامعة البعث

للعلوم الهندسية البترولية والكيميائية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 13 . العدد 11

1442 هـ . 2021 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 963 31 2138071 ++

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

قيمة العدد الواحد : 100 ل.س داخل القطر العربي السوري

25 دولاراً أمريكياً خارج القطر العربي السوري

قيمة الاشتراك السنوي : 1000 ل.س للعموم

500 ل.س لأعضاء الهيئة التدريسية والطلاب

250 دولاراً أمريكياً خارج القطر العربي السوري

توجه الطلبات الخاصة بالاشتراك في المجلة إلى العنوان المبين أعلاه.
يرسل المبلغ المطلوب من خارج القطر بالدولارات الأمريكية بموجب شيكات

باسم جامعة البعث.

تضاف نسبة 50% إذا كان الاشتراك أكثر من نسخة.

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:
آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة . مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مننأ دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
36-11	م. جيما خليل د. حسين البكر د. غزل طهماز	دراسة إمكانية إنتاج ألياف من مرتبة (ميكرو-نانو) (PLA-PEG) من مزيج بوليميري باستخدام عملية الغزل الكهربائي
76- 37	أ. د. يوسف جوهر د. علي علي م. رنا سلمون	تأثير بولي ايتيلين فنيل أسيتات (PEVA) على زيت الاساس (SN/500)
116-77	أ.د شريف صادق أ.د عصام أشقر عنه الحلبيه	تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد
136-117	د. رياض كاسوحة د. لطفي العثمان	الحصول على كبريتات الأمونيوم من الفوسفوجبس السوري

دراسة إمكانية إنتاج ألياف من مرتبة (ميكرو-نانو) (PLA-PEG) من مزيج بوليميري باستخدام عملية الغزل الكهربائي

طالبة الدراسات العليا: م. جيما فرزات خليل

كلية الهندسة البترولية والكيميائية - جامعة البعث

اشرف الدكتور: حسين البكر + د. غزل طهماز

ملخص البحث

تم في هذا البحث إنتاج شبكات غير منسوجة مكونة من ألياف أقطارها من مرتبة النانو أو الميكرو، من محاليل غزل مكونة من مزائج بوليميرية مشتركة من (PLA-PEG) باعتماد مذيب مشترك لكلا البوليميرين (الكلوروفورم) باستخدام تقنية الغزل الكهربائي.

ونفذت التجارب عند تراكيز مختلفة من PEG لـ PLA (5%)، وكانت 0%، 3%، 6%، 9%، مع تحديد البارامترات المختلفة المؤثرة على عملية الغزل الكهربائي، وتحديد التركيز الأنسب من الـ PEG للحصول على ألياف أقطارها أصغر.

وعند إجراء عملية الغزل الكهربائي للمحاليل السابقة بكافة النسب، حصلنا على ألياف نانوية إلا أن متوسط الأقطار الأقل كان عند التركيز 6% من الـ PEG، وذلك من خلال فحص العينات الناتجة بالمجهر الإلكتروني.

تم إجراء اختبار البلل للعينات الناتجة لتحديد أهمية إضافة PEG في زيادة الصفة المحبة للماء لسطوح PLA الكارهة للماء، وتبين انخفاض زاوية تماس السطوح للبوليميرات المشتركة للشبكات الناتجة مع زيادة تركيز PEG.

كلمات مفتاحية: الغزل الكهربائي، بوليمير مشترك، مزائج بوليميرية، الصفة المحبة للماء، الصفة الكارهة للماء، مقاومة البلل.

Study the possibility of producing (micro–nano) fibers from copolymer (PLA–PEG) By using electrospinning process

Abstract

In this study nonwoven mats consist of (nano –micro) fibers were produced using electrospinning device from copolymers (PLA–PEG) which dissolved together in (chloroform).

Electrospinning process was accomplished by using different concentrations of solutions mixturs as 0%,3%,6%,9% .

Different effects of all parameters were studied on this process, also determining the suitable concentrations of previous spinning solutions by increasing PEG to produce fibers with finest diameters .

The concentrate (6%) had the smallest average diameter of nano fibers when the samples had been tested by Scanning Electron Microscopy.

Water resistance test had been done for these samples to determine the importance of adding PEG in increasing hydrophilicity property of hydrophobic surfaces of PLA, the θ angle adhesion between surfaces of copolymers for resulting mats was decreased when the PEG was increased.

Keyword: PLA, PEG, electrospinning, copolymer,blend polymers ,hydrophilicity, hydrophobic., water resistance.

1-المقدمة:

إن خاصية المتانة التي تتمتع بها كلاً من الألياف الصناعية والمواد البلاستيكية تجعل منها مواداً مثاليةً من أجل العديد من التطبيقات مثل التغليف و مواد البناء والسلع ، وكذلك في مجال منتجات النظافة والصحة، وفي حالة اللدائن المشتقة من البترول التقليدي يمكن أن تؤدي إلى مشاكل للتخلص من النفايات، حيث أن هذه المواد ليست قابلة للتحلل الحيوي بسهولة بسبب مقاومتها لتأثير الجراثيم، فإنها تتراكم في البيئة وبذلك تعد خطراً على البيئة العالمية، بالإضافة إلى أسعار النفط المرتفعة.

وكل هذه الحقائق ساعدت على تحفيز الاهتمام في البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي وخاصة البوليمرات الحيوية وكذلك اللدائن القابلة للتحلل الحيوي، أي التحول من البوليمرات الاصطناعية المنتجة من الموارد البترولية غير المتجددة إلى البوليمرات الطبيعية المتوفرة بشكل كبير ومن مصادر متجددة .

ويحدث التحلل الحيوي إما من خلال عمل الأنزيمات أو التفكك الكيميائي المرتبط مع الكائنات الحية. وهذا يحدث وفق خطوتين، أول خطوة هو تجزئة للبوليميرات إلى كتل جزيئية متنوعة أقل عن طريق التفاعلات اللاحيوية كالأكسدة و التحلل الضوئي و التحلل المائي، أو عن طريق التفاعلات الحيوية أي تحلل الكائنات الدقيقة، ويتبع ذلك كخطوة ثانية امتصاص هذه الأجزاء البوليميرية من قبل الأحياء الدقيقة.

ووفقاً لهذه الخاصية التي تتمتع بها تلك البوليميرات القابلة للتحلل الحيوي والبيولوجي أصبحت أكثر انتشاراً واعتماداً في المجالات الصناعية لأنها تعد صديقة للبيئة وتحميها من التلوث كما لها أهمية كبيرة في المجالات الطبية تستخدم كدعامات في هندسة النسيج (الغضاريف و الأوعية الدموية و النسيج العصبية) كضمامات للجروح و الحروق و لها أهمية كبيرة في تحميل الأدوية و سرعة في تحريرها.

1-1- مميزات تحضير المزائج البوليميرية المشتركة:

الفوائد المميزة و الإقتصادية المختلفة المنجزة لعملية المزج :

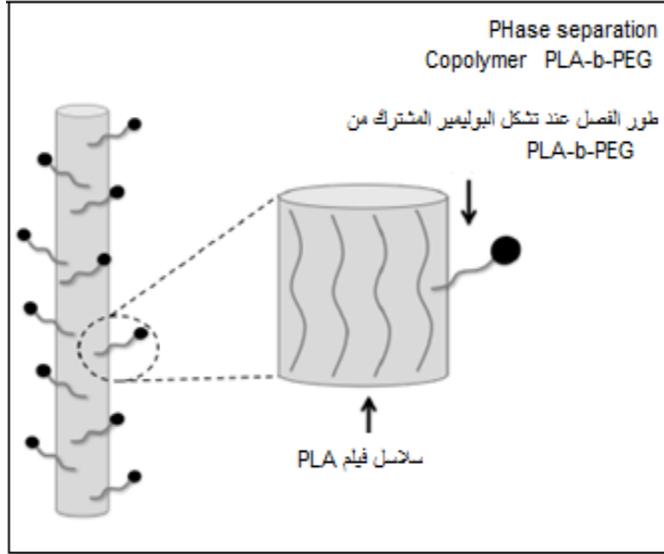
- تخفيض كلف المواد مع إمكانية تغيير بسيط في خصائصها.
- السماح بالتغيير السريع للمواد البوليميرية المعدلة المستخدمة لتلبي الاحتياجات المطلوبة عن طريق تجاوز خطوة البلمرة .
- إطالة مجال درجة الحرارة المستخدمة.
- وزن خفيف للمنتج.
- زيادة المتانة.
- القدرة على تحسين قابلية معالجة المواد التي يكون لها قدرة محدودة إلى أن تتحول إلى منتجات تامة الصنع.
- تحسين معامل الصلابة.
- تحسين مواصفات مثبطات اللهب.
- تحسين مقاومة الانهيار اتجاه الإجهادات المؤثرة المطبقة. [1]

1-2- تأثير عملية الغزل الكهربائي على محاليل الغزل المكونة من البوليميرات المشتركة:

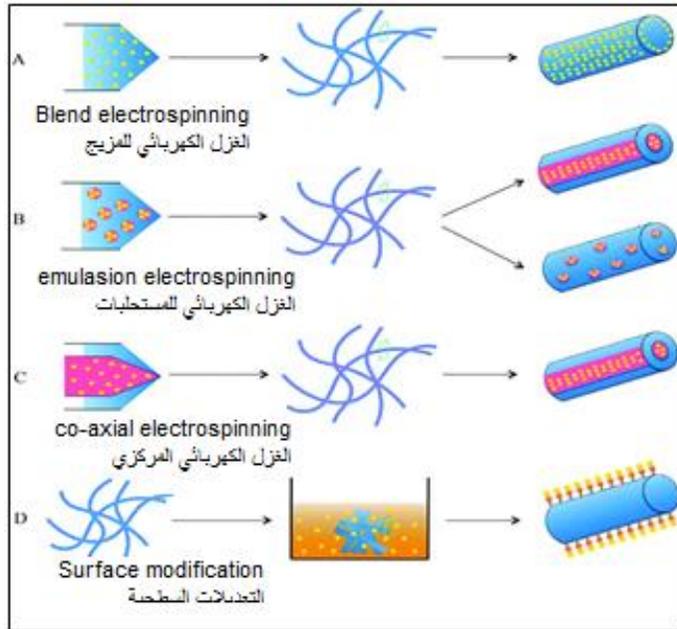
الحصول على جيل جديد من البوليميرات المشتركة يمكن أن تساعد زيادة الخاصية المحبة للماء للألياف النانوية في تحسين أدائها في التطبيقات التي تتضمن وسائط مائية ، بما في ذلك الأجهزة الطبية ، وكدعامات مستخدمة في هندسة الأنسجة ، وأجهزة الاستشعار الحيوية. يؤدي تحسين ترطيب السطح أيضا إلى تحسن كبير في التوافق الحيوي للمواد والوظيفي ، حيث أنها توفر زيادة في المساحة السطحية من أجل كتل المواد، مما يتيح النقاط أكثر فعالية للكشف عن التحاليل في الوسط المائي. لذلك من المهم بشكل خاص زيادة الصفة المحبة للماء على سطوح للمواد النانوية.

على سبيل المثال ، بولي (PLA) هو بوليمر سهل الاستخدام قابل للثني ومتوافق حيويًا ، ويمكن استخدامه في المحلات الطبية. وسطحه كاره للماء بشدة ، ولكن من أجل تحسين توافقه الحيوي، تم إجراء التعديلات السطحية الحجمية لكي تعزز التحلل وتزيد من الصفة المحبة للماء .

في حين شملت التعديلات الأكبر خلال البلمرة أو خلال مزجه مع المزيد من البوليمرات الهيدروفيلية (المحبة للماء) . فعند مزج أفلام PLA مع جزيئات بولي (PEG) سيكون استراتيجية ناجحة لزيادة الصفة المحبة للماء للسطح [2].



الشكل (1): يوضح التعديلات السطحية لمزيج (PEG-PLA). [2].



الشكل (2) :: يوضح تقنيات الغزل الكهربائي المستخدمة. [3].

1-3- أنوع الدعامات النسيجية المنتجة: [4]

1-3-1- الدعامات النانوية النشطة بيولوجياً:

هناك العديد من الشروط الأساسية والهامة لإمكانية استخدام تراكيب البوليميرات كدعامات وأهمها أن يمتلك مسامية (فجوات) عالية و قياساتها مناسبة، أن تتوفر مساحات سطحية كبيرة وإمكانية تحللها الحيوي بالعموم، ومعدل تحلل متناسب مع معدل تشكل الأنسجة ، مع خواص ميكانيكية كاملة للأنسجة المعاد تشكيلها، وغير سامة وقادرة على التفاعل والتداخل الإيجابي مع الخلايا لتحسين التصاق الخلايا ونموها وتجدها ، و وظائف أخرى مختلفة ومن أهم المواد المستخدمة لتشكيل هذه الدعامات تلك المكونة من مزائج البوليميرات المشتركة (PLA-PEG) حيث أن إضافة البولي إيثيلين يسبب سرعة في معدل تحلل (PLA) الذي قد يستمر لعدة سنوات ، فقد يتحلل خلال أسابيع أو أشهر .

1-3-2- الدعامات النانوية الليفية (المكونة من ألياف):

اعتمدت تقنية الغزل الكهربائي في بدايات عام 1930 لتصنيع منتجات الأقمشة الغير منسوجة للاستخدامات العادية أو الصناعية (الشبكات المكونة من ألياف نانوية) مع تحديد ودراسة كافة البارامترات المتعلقة بها وتم استخدام بعض أنواع البوليميرات الصناعية (PGA, PLGA, PCL) وبعض أنواع البوليميرات الطبيعية كالكولاجين .

1-3-3- الدعامات المكونة من مواد مركبة نانوية:

وهذا النوع لا يحسن فقط الخواص الميكانيكية وإنما يحسن امتصاص البروتين وقد استخدم بوليمير (HAP).

2-هدف البحث:

- إمكانية تصنيع عينات لا منسوجة من مزائج بوليميرية (PLA-PEG) باستخدام تقنية الغزل الكهربائي (Elctrospining) ،وتحديد مواصفات الشبكات النانوية أو الميكروية الناتجة والاستفادة من خصائصها البنوية لتوظيفها لاحقاً في مجالات التكنولوجيا الحيوية .

- دراسة تأثير استخدام PEG في محاليل الغزل الكهربائي المحضرة من (PLA-PEG) لتشكيل الشبكات و قياسات أقطار الألياف للشبكات الناتجة.

- دراسة أهمية استخدام PEG في تحسين الخاصية المحبة للماء لسطوح PLA المستخدم الكارهة للماء بشكل كبير.

3-أهمية البحث:

إمكانية الحصول على بوليميرات جديدة صديقة للبيئة وبالتالي التقليل من التلوث الناتج عن تراكم عوادم منتجات البوليميرات الصناعية (غير القابلة للتحلل) والمكلف تصنيعها والتي لها تأثير ضار على البيئة لسنوات عديدة. وانتشار استخدامها في مجالات التطبيقات المختلفة الطبية منها كدعامة لعلاج الجروح والحروق (ضماد)، في هندسة النسيج كدعامات (لنمو الغضاريف، والأوعية الدموية، ونسج الأعصاب) ،كما لها استخدامات كدعامات لتحميل الأدوية والعقاقير وسرعة في تحريرها.

4- المواد والطرق المستخدمة:

4-1- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

المواد المستخدمة لتحضير محاليل المزائج البوليميرية المشتركة (PEG-PLA):

4-1-1- بوليمير بولي لاكتيك أسيد القابل للتحلل الحيوي (PLA):

وهو عبارة عن بوليمر تركيبى مكون من حامض اللبنيك (C₃H₆O₃) وينتج من تخمر الموارد الزراعية مثل حبوب الذرة. كما أنه يعتبر سماداً ، لأنه يتحلل بسهولة بواسطة التحلل المائي البسيط عند الظروف المناسبة، وزنه النوعي 1.25 (kg/m³) وبقطر 1.75cm (1.75) لأفلام PLA الإسطوانية المستخدمة [5] .

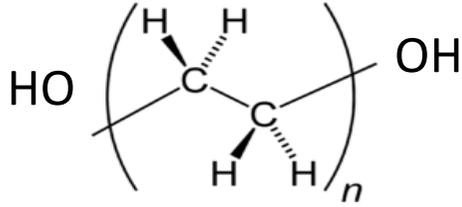
الجدول (1):يوضح خواص (PLA)

خواص الألياف	PLA
الوزن النوعي (kg/m ³)	1.25
درجة الإنصهار (Tm C°)	175-130
المتانة (الصلابة)(g/d)	6

93	معامل الرجوعية (N/m^3)
0.6-0.4	محتوى الرطوبة (%)
استمرار الاشتعال لمدة 2 (min) بعد إزالة اللهب	القدرة على الاحتراق
63	توليد الأبخرة والدخان m^2/kg

4-1-2- بوليمير بولي إيثيلين غليكول (PEG 4000) :

تم الحصول عليه من شركة أمبيرال الأمريكية ،والشكل التالي يوضح توضع الفراغي:



الشكل (3): يوضح التوضع الفراغي للبولي إيثيلين غليكول

الجدول (2): يوضح مواصفات (PEG 4000):

المواصفات	القيمة
الشكل الفيزيائي	مادة شمعية صلبة
متوسط الرقم الهيدروكسيلي (mg KOH/g)	32-25
الكثافة (g/cm^3)	1.093

59	درجة الانصهار أو التجمد (°C)
66	الذوبانية في الماء (%w)
140.4	اللزوجة بالدرجة 100°C (cSt)

4-1-3- المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية المشتركة المختلفة:

يوضح الجدول (3) مواصفات المذيبات المستخدمة في تحضير تلك المحاليل:

الجدول (3): يوضح المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية المشتركة

المذيبات	درجة الغليان (°C)	اللزوجة (mPa.s)
Aceton (AC)	56	0.308
chloroform (CHCl)	61	0.563

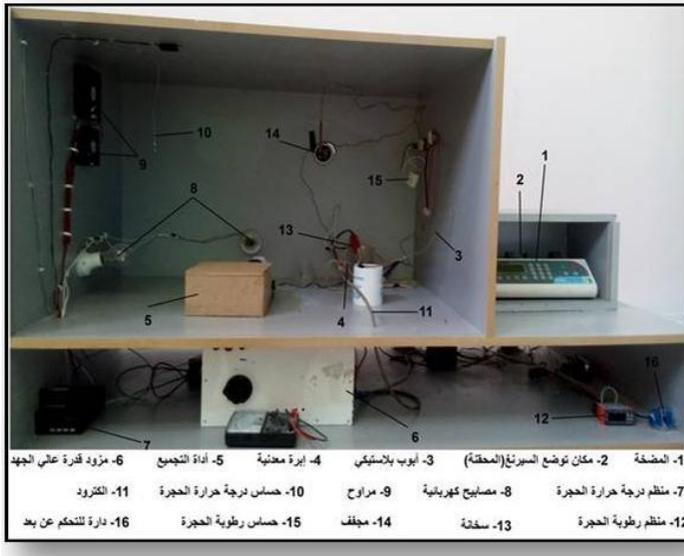
4-1-4- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- الأدوات الزجاجية (حجرات وبياسر وسلندرات وماصة زجاجية وميزان إلكتروني..)
- في تحضير محاليل العينات البوليميرية.
- المجفف الكهربائي وسخان مزود بخلاط كهربائي من أجل تحقيق الترابط اللازم خلال تزايد درجة الحرارة أثناء التسخين.
- ميزان حراري زئبقي لقياس درجة حرارة العينات خلال عملية تحضيرها وأثناء غزلها كهربائياً.
- جهاز قياس حموضة الوسط (pH).
- جهاز الغزل الكهربائي (electrospinning device).
- جهاز المجهر الإلكتروني لقياس الأقطار الناتجة (Scanning Electron Microscope).
- جهاز اختبار البلل (water resistance device).

4-2 - طريقة العمل:

4-2-1-خطوات تحضير محلول الغزل الكهربائي للبوليميرالمشترك المكون من (PLA-PEG) لإمكانية غزله كهربائياً :

- تم تحضير محلول الغزل للبوليمير المشترك وفق الخطوات التالية:
 - قبل المعالجة تم تجفيف PLA في المجفف لمدة نصف ساعة عند الدرجة 45°C لإزالة محتوى الرطوبة غير المرغوب بها.
 - ثم تم استخدام الكلوروفورم كمذيب واحد لكلا البوليميرين المستخدمين بنسبة وزنية % (5) PLA مع الخلط (1600 rpm) لمدة ساعة عند الدرجة (55°C) ، ثم تمت إضافة PEG(4000) مع استمرار التحريك والخلط لمدة (15min) بتراكيز مختلفة 0% , 3% , 6% و 9% .
 - لقد تم إذابة محلول المزائج البوليميرية باستخدام مزيج من المذيبات (CHCl₃/ AC) الأسيتون (binary solvent) والكلوروفورم بنسبة (2:1) (v/v).
- ولقد تم إجراء عملية الغزل للمحاليل المحضرة على جهاز الغزل الكهربائي وفق الشروط المخبرية:



الشكل (4): يوضح جهاز الغزل الكهربائي

لقد تم ضبط بارامترات عملية الغزل للجو المحيط عند الدرجة 27°C و رطوبة % (65-70) من أجل إنتاج شبكات من مزيج (PLA-PEG) لتحديد تأثير إضافة البولي إيثيلين غليكول للبولي لاكلتيك أسيد وتأثير تركيزه على إمكانية تشكل الألياف النانوية حيث تم ضخ ml (5) من المحلول كل (15) min ، وكانت حموضة الوسط عند قياسه (3-4) PH. الجدول (4): يوضح البارامترات المضبوطة من أجل إجراء عملية الغزل الكهربائي:

التركيز (PEG) (%)	الجهد المستخدم (kv)	المسافة بين الإبرة والمجمع (cm)	معدل التدفق (ml/hr)
3%	20	10	4
6%	20	10	4
9%	20	10	4

4-2-2-4- فحص و تحليل العينات الناتجة باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) :

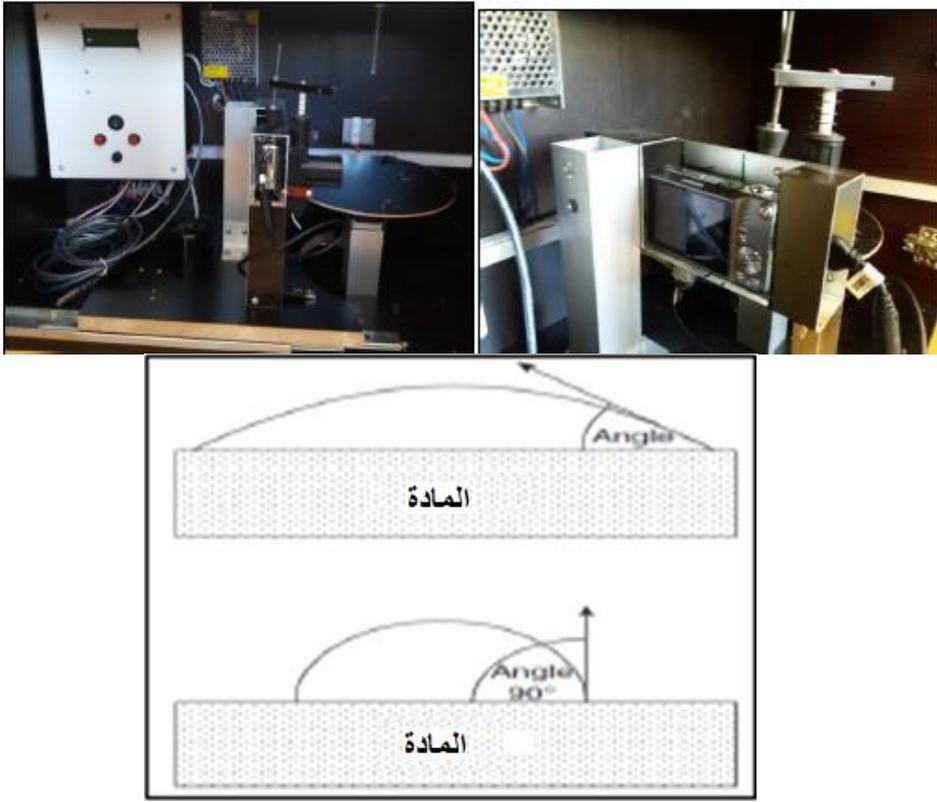
تم توصيف الشبكات غير المنسوجة المكونة من الألياف النانوية التي حصلنا عليها باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق ، لتحديد أقطار الألياف الناتجة.

4-2-3- إجراء إختبار البلل للعينات النانوية الناتجة (Water resistant):

الآلية الكيميائية للسطوح الهيدروفوبية النسيجية (الكاره للماء) والهيدروفيلية (المحبة للماء) وتعني الهيدروفوبية في التطبيقات النسيجية عادة عمليات المعالجة لمقاومة البلل في النسيج ، حيث أن المعالجات الكيميائية تجبر سطح المادة ليكون كاره للماء و خلق تأثير مقاوم للبلل. و بمعنى آخر إذا كان السطح كيميائياً مشابه لمادة غير قطبية مثل الألكانات ستكون هيدروفوبية و يمكن خلق مثل هذا التأثير على الأقمشة مثلاً بتطبيق الشمع أو زيت السيليكون و العكس صحيح أي إذا كان السطح كيميائياً مشابه لمادة قطبية سيكون هيدروفيلي محب للزيت والماء.

ويوضح الشكل (5) رسماً تخطيطياً للقطرات السائلة على سطوح صلبة جنباً إلى جنب مع زوايا التماس المحددة أدناه الزاوية 90 درجة. حيث يتم تصنيف مقاومة البلل للنسيج حسب زوايا اتصال الماء على هذا السطح حيث أن السطوح ذات زوايا التماس الحادة تظهر قابلية بلل أكبر بالمقارنة مع السطوح ذات الزوايا الكبيرة، وتعتبر السطوح ذات زوايا 90 أو أكبر بالكارهة للماء (الهيدروفوبية) والمقاومة للبلل، وتم تقييم اختبار البلل لكافة العينات وفق المواصفة الأمريكية ASTM.

والشكل (5) يوضح جهاز اختبار مقاومة البلل (وفق طريقة اختبار القطرة) المستخدم لتحديد زاوية تماس قطرة الماء مع العينات المغزولة كهربائياً الناتجة: [6]



الشكل (5): يوضح جهاز اختبار مقاومة البلل (اختبار القطرة) مع الشكل التخطيطي لزاوية تماس القطرة مع العينات المختبرة.

القياس من أجل العينة (1): عينة المقارنة بوليمير نقي من (PLA) :



الشكل (6) :يوضح زاوية تماس القطرة من أجل العينة (1)

القياس من أجل العينة (2): بوليمير مشترك (PLA-5%) و(PEG-3%) مغزولة كهربائياً بتقنية electro spinning :



الشكل(7):يوضح زاوية تماس القطرة من أجل العينة (2)

القياس من أجل العينة (3):

مزيج بوليمير مشترك من (PLA-5%) و(PEG-6%) مغزولة كهربائياً بتقنية electro-spinning :



الشكل (8): يوضح زاوية تماس القطرة من أجل العينة (3)

القياس من أجل العينة (4):

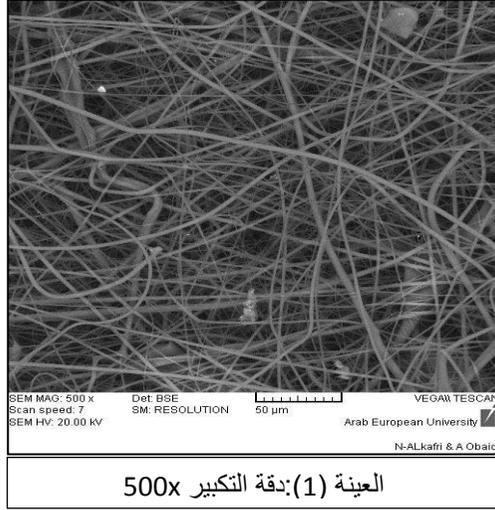
مزيج بوليمير مشترك (PLA 5%) و (PEG 9%) مغزولة كهربائياً بتقنية electro spinning :



الشكل (9): يوضح زاوية تماس القطرة من أجل العينة (4)

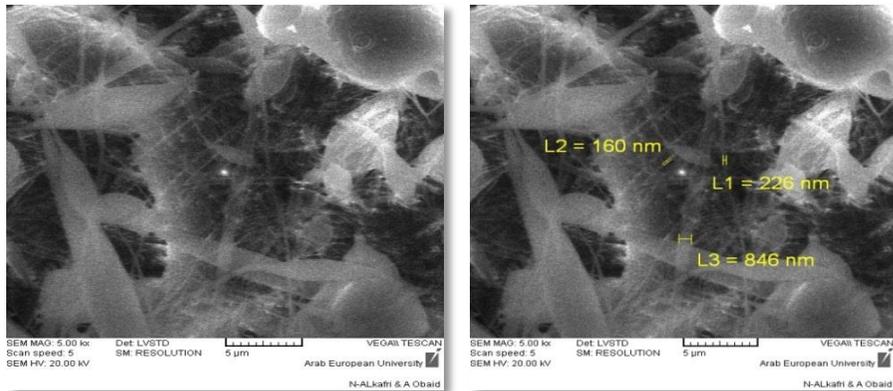
5- النتائج:

فمن أجل العينة (1) بتركيز (5%) PLA ،(0%) (PEG) المغزولة كهربائياً بتقنية electro spinning و هي عينة المقارنة كان لدينا التحليل التالي :

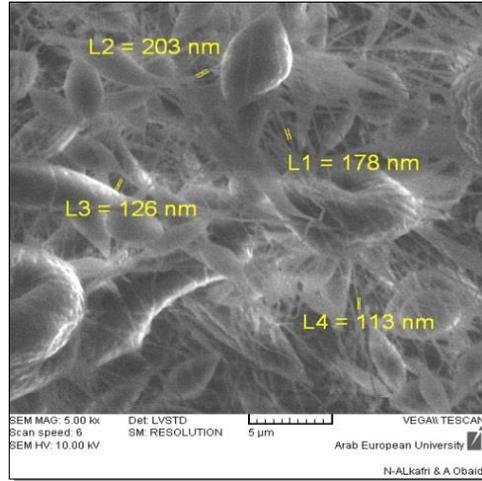


الشكل (10): العينة (1) تركيز (0%) PEG (عينة المقارنة)

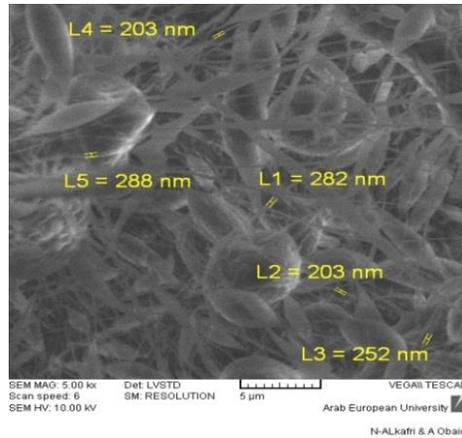
ومن أجل العينة (2) ذات تركيز (5%) PLA ،(3%) (PEG) المغزولة كهربائياً بتقنية electro spinning كان لدينا التحليل التالي :



الشكل (11): يوضح صور SEM من أجل العينة (2) تركيز (3%) PEG فمن أجل العينة (3) ذات تركيز (5%) PLA، (6%) PEG المغزولة كهربائياً بتقنية electro spinning كان لدينا التحليل التالي :

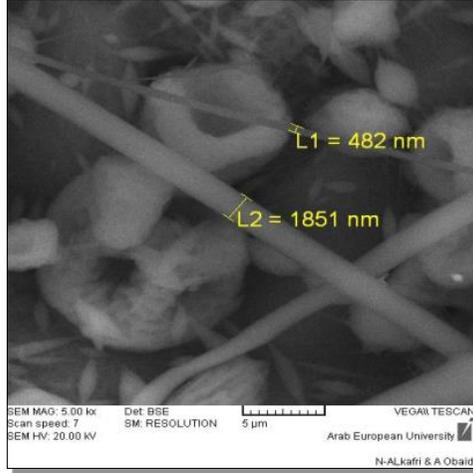


العينة (3) دقة التكبير 500kx



العينة (3) دقة التكبير 500Kx

الشكل (12): يوضح صور SEM من أجل العينة (3) تركيز (6%) PEG من أجل العينة (4) ذات تركيز (5%) PLA، (9%) PEG المغزولة كهربائياً بتقنية



العينة (4) دقة التكبير 500kx

الشكل (13): يوضح صور SEM من أجل العينة (4) تركيز PEG(9%)

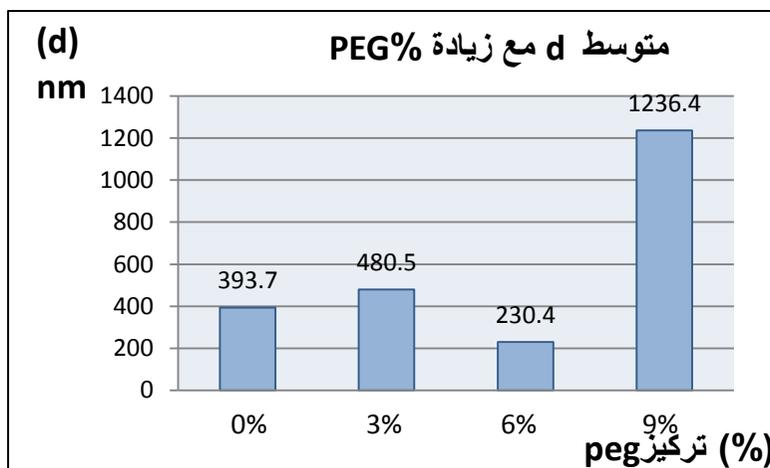
تم تحديد قياس أقطار الألياف للشبكات الناتجة باستخدام برنامج الـ image J كما تم حساب الانحراف المعياري (S) و معامل الاختلاف (CV) لتلك الأقطار باستخدام العلاقة التالية:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X - \bar{X})^2}$$
$$CV = \frac{S}{\bar{X}}$$

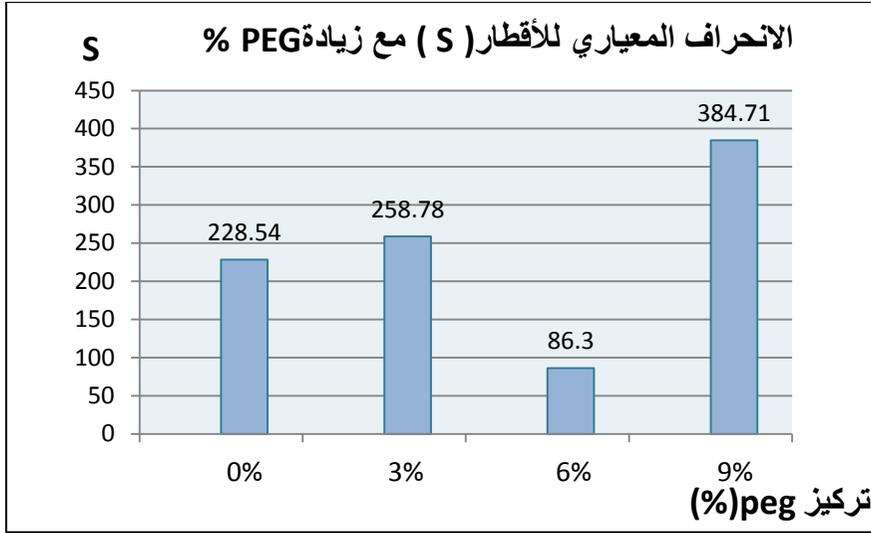
والجدول (5) التالي تم إدراج قيم متوسطات أقطار ألياف الشبكات الناتجة .

الجدول (5) : متوسط قيم أقطار الشبكات الناتجة عن عملية الغزل الكهربائي:

معامل الاختلاف %(CV)	الانحراف المعياري (S)	متوسط القطر (nm)	رقم العينة
0.58	228.54	393.7	1 [مقارنة]
0.54	258.78	480.5	2
0.37	86.30	230.4	3
0.31	384.71	1236.4	4



يوضح الشكل (14): العلاقة بين تركيز البوليمير PEG% المضاف لبوليمير PLA مع قيم متوسط أقطار الألياف الشبكية النانوية المغزولة كهربائياً.



يوضح الشكل (15): العلاقة بين تركيز البوليمير %PEG المضاف لبوليمير PLA مع قيم الانحراف المعياري أقطار الألياف الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً.

- وعند قياس الزاوية θ حصلنا على النتائج التالية وفق الجدول التالي :

يوضح الجدول (6): قيم زاوية (θ) التماس:

رقم العينة	نسبة PEG المضافة لـ % (PLA)	الزاوية θ°
1	0%	122,21
2	3%	116,91
3	6%	109,25
4	9%	97,30

9- مناقشة النتائج :

- تم الحصول على شبكات لا منسوجة من المزائج البوليميرية (PLA-PEG) بتقنية الغزل الكهربائي، والمكونة من ألياف ذات أقطار متفاوتة من مرتبة النانو وقد يكون من ضمن هذه الشبكات المتشكلة خيوط من مرتبة الميكرو حيث أن العلاقة بين الميكرومتر والنانو متر هي : كل 1ميكرومتر يقابل 1000 نانومتر .
- قيم أقطار الألياف النانوية المغزولة كهربائياً (d) زادت بزيادة تركيز المحلول البوليميري الكلي المكون من مزيج البوليميرات (5%) PLA الثابت PEG المتغير وفق التراكيز ،3%،6%،9% من أجل العينات (2) و(3) و(4) على التوالي ،أي مع زيادة تركيز (PEG) لـ (PLA)، بالمقارنة مع العينة (1) المغزولة كهربائياً وتتراوح قياسات أقطارها ما بين nm (153 - 1851) وكان أكبرها عند التركيز 9%.
- عند إجراء عملية الغزل الكهربائي لمحاليل المزائج البوليميرية بالتراكيز المنخفضة 3% لإضافة (PEG) كان هناك صعوبة في إزالة العينة عن المجمع وفق الشروط المطبقة خلال عملية الغزل ،ولم تظهر صور المجهر الإلكتروني وفق الشكل (11) أي ترابط أو تصالب عشوائي ما بين البوليميرين المستخدمين .
- قيم الأقطار الناتجة عند الغزل الكهربائي لمحاليل المزائج البوليميرية عند التراكيز الكبيرة 9% (PEG) من أجل العينة (4) كبيرة وتصل لقيمة nm 1236.4 أي $1.236 \mu\text{m}$ ، وهذا يعود إلى سرعة تخرثر المحلول فور بثقه وتركز المادة البوليميرية بكمية كبيرة في القطرة الناتجة عند رأس الإبرة ضمن شروط العمل السابقة حتى تشكلت ،ومن خلال صور المجهر الإلكتروني وفق الشكل (13) تشكلت كتلات على شكل أجراس أو فجاجين أي لم يظهر أي ارتباط بين البوليميرين المستخدمين .
- أما بالنسبة لمحاليل المزائج البوليميرية عند التركيز (6%) من إضافة (PEG) بنسبة مزج (30/70)(W/W)، أي بالنسبة للعينة (3)، كان متوسط قيم أقطار ألياف الشبكات الناتجة هو الأقل بقيمة nm 230، وهذا يفسر كون عدد السلاسل البوليميرية المتشكلة وفق نسبة المزج المطبقة كافٍ ومناسب، وهنا قوة الشد الناتجة عن الحقل الكهربائي المطبق ملائمة لتشكيل شبكات الألياف النانوية كما هو مبين

أيضاً من صور (SEM) الناتجة كما في الشكل (11) نلاحظ الارتباط العرضي بينهما واضح وسيتم تحديد فيما إذا كان ارتباط فيزيائي أم كيميائي من خلال اختبار FTIR (اختبار الأشعة تحت الحمراء) .

- بالتالي بعد المقارنة من أجل كافة العينات التركيز الأنسب لتصنيع الشبكات النانوية من المزائج (PEG- PLA) بعملية الغزل الكهربائي الناتجة هو عند إضافة (PEG) بتركيز (6%) وفق نسبة المزج (30/70)(v/v).
- نستنتج كما هو موضح من الجدول (6) والأشكال (6) و(7) و(8) و(9)، أنه كلما زادت نسبة إضافة (PEG) لبوليمير (PLA) كلما نقصت قيمة زاوية التماس (θ) للقطرة مع السطح الصلب الهيدروفوبي الكاره للماء للبولي لاكتيك أسيد أي كلما زادت الصفة الهيدروفيلية (المحبة للماء) ولكن من دون تحلل الفيلم (PLA)، وزادت المجموعات الوظيفية (المجموعات الهيدروكسيلية لـ PEG) الحرة القادرة على الترابط مع قطرة الماء وجذبها وهنا أجريت التعديلات السطحية لفيلم البولي لاكتيك أسيدو بالتالي تقل مقاومة البلل.

10-الاستنتاجات و التوصيات:

- دراسة تأثيرات عملية الغزل على مزائج بوليميرية مشتركة أخرى ،وتحديد إمكانية الحصول على شبكات وفق هذه التقنية ،وتحديد التركيز الأنسب للبوليمير المشترك الناتج.
- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة من حموضة الوسط واللزوجة و الناقلية الكهربائية سواء للأفلام المتشكلة وللشبكات الناتجة عن الغزل الكهربائي، اختبارات الأشعة تحت الحمراء(FTIR) الممكن تنفيذه في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.
- تحديد درجات الإنصهار ودرجة التلدن ودرجة التبلور(الخصائص الحرارية) من خلال اختبار DSC الممكن تنفيذه في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.
- مقارنة بين تشكيل محاليل الغزل المناسبة لإجراء عملية الغزل الكهربائي و محاليل تشكيل الأفلام لتلك البوليميرات المشتركة المستخدمة في هذه الدراسة من (PLA-PEG).

- المراجع :

- **References:**

- 1- D.J. Walsh, S. Rostami, Adv. Polym. Sci., 70, 119 (1985).
- 2- Erin Hendrick, PhD¹, Margaret Frey, PhD,2014 , Increasing Surface Hydrophilicity in Poly(Lactic Acid) Electrospun Fibers by Addition of Pla-b-Peg Co-Polymers, Journal of Engineered Fibers and Fabrics , Volume 9, Issue 2 – 2014.
- 3- Huixin Zong and Jia hong,2018, Designing function –oriented artificial nanomaterials and membranes via electrospinning and electrospinning techniques,vol.92.
- 4- Peter X. Ma ,2004,Scaffolds for tissue fabrication, Department of Biologic and Materials Sciences, ISSN:1369 7021 © Elsevier Ltd 2004.
- 5-Ozan Avinc, 2009, Production, Properties, Performance, Environmental Impact, and End-use Applications of Poly(lactic acid) Fibres, Fibre Chemistry, Vol. 41, No. 6, 2009.
- 6- John,T,2018,Williams,Water proof&water repellent textiles and clothing Elsevier _pages 331-601,2018.
- 7-Poulami Basu¹, U. Narendra Kumar² and I. Manjubala¹,2017, Wound healing materials – a perspective for skin tissue engineering , CURRENT SCIENCE, VOL. 112, NO. 12, 25 JUNE 2017.

تأثير بولي ايتيلين فنيل أسيتات (PEVA) على زيت الأساس (SN/500)

أ.د. يوسف جوهر¹ د. علي علي² م. رنا سلمون³

ملخص

ركز هذا البحث على دراسة تأثير إضافة البوليمر بولي ايتيلين فنيل أسيتات (PEVA) على زيت (SN/500) وهو زيت الأساس الأكثر استخداماً في مختلف أنواع الزيوت المعدنية إذ يستخدم ممزوجاً مع زيت الأساس (SN/150) بنسب معينة للوصول الى تركيبة أولية من زيوت الأساس (مركبات هيدروكربونية غير قطبية) والتي تضاف إليها الإضافات القطبية بهدف إكسابها الخواص المطلوبة لاستخدامها كمزقات، وذلك عند نسب وشروط إضافة مختلفة ، حيث تمت إضافة البوليمر على زيت الأساس (SN/500) عند شروط معينة من (درجة الحرارة ونسبة الإضافة ، سرعة المزج ، وزمن المزج) مع استخدام الاكزابيلين كمذيب لبوليمر الـ (PEVA) المضاف.

وقد أظهرت النتائج تحسن ملحوظ في قيم مؤشرات الزيت المدروس وكانت أفضل النتائج عند إضافة (2%) من (PEVA) اذ ارتفعت قيمة دليل اللزوجة لزيت (SN/500) من (96.7) إلى (230.1) أما درجة الانصباب فقد انخفضت من (15°C) إلى (27°C) ، مع عدم وجود تآكل أو نسبة رماد أو رغاء في الزيت المختبر .

الكلمات المفتاحية : زيوت التزليق - الإضافات البوليميرية - ايتيل فنيل اسيتات - زيوت معدنية

1: أ.د. يوسف جوهر - أستاذ في قسم الهندسة الكيميائية -كلية الهندسة الكيميائية والبترولية -جامعة البعث - حمص - سوريا .

2: أ.د. علي علي - أستاذ في قسم تقانة الأغذية- كلية الهندسة التقنية - جامعة طرطوس - طرطوس -سورية

3: م. رنا سلمون - مهندسة الشركة العامة للصرف الصحي - طرطوس -سورية.

Influence of Ethyl phenyl acetate on base oil (SN/500)

Dr .Yosef Johor¹

Dr.Ali Ali²

En. Rana Salammon³

Abstract

This research focus on threshing the effect of poly ethyl vinyl acetate polymer on (SN/500) oil ,which is the most usage base oil in various kinds of mineral oils, often it uses mixing with(SN/150) base oil in certain percentage to arrive an elementary formula (hydrocarbon compounds) then add to it from base oils (unpolar polar additions to give it demanded properties) to use as lubricants .it's on specific conditions and percentage to give base oil the demanded physical , chemical ,and operation.

Where added the polymer on (SN/500) at specific conditions (Temperature .Adding percentage,Mxing velocity ,Mixing time) with adding Xylene as solvent to ethyl vinyl acetate polymer. The results showed noticeable improves in values indicants of tested oils ,the best result at 2%addition of EVA where viscosity index value of (SN/500) is raised from (96.7) to (230), while pour point decreased from (-15°) to $(-27^{\circ} C)$ With absence corrosion ,ash ratio ,foaming) in test oil.

Key Words : Lubrication oils ,Polymer additives , ethyl vinyl acetate stability, Mineral oils

¹ professor, Department of chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering ,Al Baath university Homs ,Syria

² professor, Department of Food Technical, Faculty of Technical Engineering ,Tartous university Tartous ,Syria

³ Engineer– general sewerage company – Tartrous ,Syria

1- المقدمة :

الزيوت المعدنية مركبات هيدروكربونية لزجة درجة حرارة غليانها مرتفعة ، ناعمة الملمس تستخرج من النفط عن طريق التقطير الصناعي أو من بقايا التقطير، أو مزج بقايا التقطير التخلخلي مع بقايا التقطير وتتقى من المكونات غير المرغوب فيها وتضاف اليها إضافات تساعد على تحسين أدائها أثناء الاستخدام والتداول والتخزين ، لزيوت المحركات دورا" هاما" في استمرار عمل المحرك وإطالة فترة خدمته وهو شبيه بدور الدم في جسم الكائنات الحية ويتمتع بثباتيه عالية تجاه الأكسدة أثناء الاحتراق داخل المحرك، ويحفظ مستوى الزيت بالشكل المطلوب في ظروف التشغيل القاسية، ومن مميزات زيت المحرك قدرة الضخ السريعة عند درجات الحرارة المنخفضة لضمان تزييت أجزاء المحرك بصورة كاملة عند بداية التشغيل وبالتالي حمايته من الحت ، وينفس الوقت تعمل الزيوت على تبريد المحرك أثناء التشغيل لأن حرارة المحرك الزائدة سوف تؤدي إلى عطل المحرك إضافة للخسارة المادية في أجزاء المحرك .

ولذلك ركز عدد من الباحثين على تحسين خصائص هذه الزيوت من خلال العديد من الدراسات:

فقد درس الباحثان بينغ وتشوانشيان عام (2018) تأثير محتوى كوبوليمير إيثيلين فنيل أسيتات الـ (PEVA) على تدفق الزيوت الشمعية حيث تمت دراسة تأثير محتوى الشمع والإسفلتين على الأداء المشترك لبوليمير إيثيلين فنيل أسيتات مع الإسفلتين المستقر بالراتنج بمحتوى وزني لـ (PEVA) من الاسفلتين (12-40%) وزنا وقد أظهرت النتائج تأثير طفيف على الخواص الانسيابية للزيوت الشمعية ولكنها تلعب دورا" كبيرا" في تحسين سلوك التدفق للزيت عندما يكون محتوى الـ (PEVA) من فنيل الاسيتات (VA)

والإسفلتين % (28) من خلال تعزيز التفاعل القطبي بين جزيئات الزيت وتشكيل كتل كروية لتحرير كمية أكبر من الطور السائل وتحسين أداء الانصباب للزيوت الشمعية ، مع الإشارة إلى أن ارتفاع محتوى الايتيل اسيتات فوق % (40) يضعف قدرة البوليمر على التشتت الجيد ضمن الزيت (تشتت البلورات الشمعية الى أجزاء أصغر يسبب اتساع المنطقة البينية الصلبة والسائلة ونفوذية التفاعلات بين البلورات الشمعية مما يجعلها أكثر قدرة على بناء شبكة بلورية شمعية مستقرة وبالتالي تفكك الزيت وتدهور خواصه [1].

كما أجريت دراسة أخرى من قبل الباحث (Nicolas) [2] حول نفاذية الزيوت المعدنية في بوليمر إيثيلين فنيل أسيتات (PEVA) وكذلك تحديد القوانين التي يمكن أن تطبق لتحديد الانتشار والانحلالية في الـ (PEVA) الحاوي على مادة مالئة هي هيدروكسيد وأوكسيد الألمنيوم وتبين من خلال الدراسة أن للمادة المالئة تأثير بسيط على انحلالية الـ (PEVA) .

بينما وصلت انحلالية الهيدروكربونات الخطية إلى نسبة أعلى من % (80) والتي يمكن من خلالها توقع طريقة لانحلالية الهيدروكربونات الأخرى في (PEVA).

كما يزداد معامل الانتشار لـ (PEVA) المغمور بالزيت بازدياد زمن التماس مع الزيت وذلك حسب طبيعة المركب الهيدروكربوني عند درجات حرارة بدء من $(25,50,90,120\text{ C}^\circ)$.

قام الباحثان (M.Rosdi) و (A.Ariffin) بتقييم تدفق الزيوت المعدنية ضمن مستحلب الـ (PEVA) حسب النسبة المئوية لفنيل الاسيتات (VA) ضمن بوليمر (PEVA) بالاعتماد على قياس مؤشر اللزوجة حيث بينت الدراسة أن النسب المرتفعة من (VA) تمتلك قطبية أعلى من بوليمر (PEVA) مما يكسبه قدرة أعلى على الانحلالية مع مؤشرات لزوجة مرتفعة [3] .

كما أجريت دراسة من قبل (Yongwen ,Fang) في العام (2017) حول تأثير ايتيل فنيل اسيتات (EAV) كمعدل لزوجة ومخفض لدرجة الانصباب في الزيوت المعدنية باستخدام (EAV) ايتيل فنيل أسيتات و(EAVL) ايتيل فنيل أسيتات المعالج بالكحول كوسط قلوي حيث درس تأثير المجموعات القطبية لـ(EAV) على عملية البلورة للشمع باستخدام جهاز فورييه للأشعة الحمراء وجهاز الرنين المغناطيسي وتبين من خلال الدراسة أن (EAVL) المعالج بالكحول يمتلك أداء أفضل من (EAV) في تخفيض درجة الانصباب ولزوجة زيت الأساس إذ يغير (EAVL) من سلوك البوليميرات الشمعية ضمن الزيت ويخفض من درجة الانصباب كونه أعلى قطبية من (EAV) سوف يزود البلورات الشمعية بقوة تتافر مغناطيسية. مقارنة مع (EAV) الذي يزيد صعوبة ترابط الجزيئات (البلورات الشمعية) مع بعضها لتشكل بنية متماسكة [5][6].

أما بالنسبة لبراءات الاختراع المسجلة والمتعلقة ببوليمر (PEAV) فقد سجلت العديد من براءات الاختراع في مجال استخدام هذا النوع من البوليميرات كإضافات إلى الزيوت المعدنية منها براءة الاختراع المسجلة باسم (Denison–Ilnycky) برقم 2657188, 3048479 في الولايات المتحدة الأمريكية والتي تم فيها اقتراح استخدام بوليميرات مشتركة ايتيلين فنيل اسيتات كمواد مضافة لتحسين مؤشر دليل اللزوجة لاسترات حمض الكربوكسيل المستخدم في زيوت التزليق الصناعية.

كما سجلت براءة اختراع أخرى في الولايات المتحدة الأمريكية باسم (Colfman) برقم (2499723) حول استخدام البوليميرات المشتركة (PEVA) والتي تحتوي نسبة مولية ايتلين / فنيل الاسيتات (1:6) والمقابلة لكتلة وزنية من الـ (PEVA) حوالي % (34) والتي تعتبر نسبة كبيرة كإضافة تفقد الاضافات وظيفتها في تحسين مؤشر اللزوجة [8].

سيتم التركيز من خلال البحث على إنتاج الزيوت بخصائص تناسب المواصفات المطلوبة محليا وعالميا من خلال دراسة إضافات جديدة والوقوف على تأثيرها في الخصائص المختلفة لزيوت الأساس .

2- هدف البحث :

يهدف البحث إلى دراسة تأثير بوليمر ايتيل فنيل أسيتات (PEVA) على مزيج زيت الأساس (SN/500) الذي يدخل في الزيوت المعدنية (15W40) و (20W50) المستخدمة في محركات الديزل والبنزين بالإضافة إلى تحديد مدى مطابقة المنتج (SN/500) للمواصفات القياسية السورية والعالمية وذلك بعد إضافة بوليمر ايتيل فنيل أسيتات (EVA) بنسب مختلفة وعند شروط إضافة مختلفة ، كذلك اختيار النسبة المثوية الأفضل للإضافة التي تحقق الخواص الفيزيائية والكيميائية والتشغيلية المطلوبة منها.

3- المواد والطرائق :

3-1 : المواد المستخدمة : يوضح الجدول (1) المواد المستخدمة في البحث من

زيوت ومذيبات ومواد بوليميرية وغيرها :

الجدول (1) المواد المستخدمة في البحث من زيوت ومذيبات ومواد بوليميرية

المواصفات	المنشأ	الرمز الكيميائي	المادة المستخدمة
melting)= 72.7 C° (weight)= 86.09	الهند	C ₆ H ₁₀ O ₂	بولي ايتيلين فنيل اسيتات (PEVA)

g/mol			
boiling)= 13.2 C° weight) = 106.17 g/mol	الهند	C8H10	الاكزولين
(weight) = 98.07 g/mol C%= 98.3%	شركة Merck المانيا	H ₂ SO ₄	حمض الكبريت
المواصفات	المنشأ	الرمز الكيميائي	المادة المستخدمة
زيت أساس متوسط	يدخل بشكل أساسي في تركيب مختلف زيوت المحركات (كوريا)	-	زيت(SN/500)
=1.398 g/cm ³	شركة Merck المانيا	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	إيزو أوكتان
boiling) =119 C° density)=1.049 g/cm ³ t= 60.05 g/mol	شركة Merck المانيا	CH ₃ COOH	حمض الخل الثلجي
t= 56.10 g/mol density)=2.044 g/cm ³	الصين	KOH	ماعات البوتاسيوم

3-2- الطرائق والأجهزة المستخدمة :

- تم دراسة تأثير تراكيب مختلفة من الإضافات (PEVA/Xylene) و (PEVA) على زيت الأساس (SN/500) وفق نسبة المزج المذكورة من خلال دراسة الخصائص النهائية للزيوت (اللزوجة و دليل اللزوجة و درجة الانصباب و نقطة الوميض و رقم الحموضة و الكثافة و اختبارات التآكل و محتوى الرماد و تشكل الرغوة) وذلك عند شروط إضافة مثلى من (درجة الحرارة و سرعة المزج و زمن المزج و نسبة إضافة البوليمير) وفق ما هو موضح في الجدول (2).
- الاضافة المستخدمة هي بولي إيثيلين فنيل اسيتات Poly Ethel Vinyl Acetate () مع مذيب الاكزاليين (Xylene) وبنسبة إضافة (Xylene: PEVA) (1:10)
- تمت إضافة البوليمير الى الزيت ضمن مجال حراري مختلف من (35-50 C°) كون جزيئات البوليمير المضاف تبدأ بالتشابك مع جزيئات الزيت ضمن هذا المجال الحراري.

الجدول (2) شروط ونسب إضافة البوليمير (EVA)

SN/500	العينة (1)	العينة (2)	العينة (3)	العينة (4)
نسبة الاضافة %	SN ₍₁₀₀₎ /EVA ₍₀₎	SN ₍₉₉₎ /EVA ₍₀₁₎	SN ₍₉₈₎ /EVA ₍₀₂₎	SN ₍₉₇₎ /EVA ₍₀₃₎
وزنا				

تأثير بولي ايتيلين فنيل أسيتات (PEVA) على زيت الاساس (SN/500)

سرعة المزج (لكل العي	520 دورة /الدقيقة
زمن المزج (لكل العي	15 Min
درجة الحرارة (لكل العي	35-55 C°

الأجهزة المستخدمة :

• وحدة المزج .



• جهاز قياس اللزوجة الـ (SVMX001) : حيث يعطي قيم اللزوجة ودليل اللزوجة والكثافة للعينة المختبرة خلال مدة قصيرة باستخدام كمية قليلة من العينة (المنشأ : استراليا) .

• جهاز قياس درجة الوميض كليفلاند نو الفنجان المفتوح (Cleveland open cup apparatus) يعطي قيم درجة الوميض للعينات المختبرة ماعدا التي تملك درجة ووميض أقل من (79) مئوية (المنشأ: أمريكا)

• جهاز قياس درجة الانصباب (Pour point apparatus): يعطي قيم درجات الانصباب لمختلف المنتجات النفطية (الزيوت) المنشأ (أمريكا) .
• جهاز اختبار تأكل صفيحة النحاس: المنشأ (استراليا) .
• المجفف : المنشأ (ألماني) .

• جهاز تحديد الرغاء (Foaming apparatus).

• تجربة المعايرة لتحديد رقم الحموضة الكلي Total acid number.

ملاحظة : تم إجراء اختبارات الزيت في مخابر معمل مزج الزيوت في حمص وذلك حسب طرق الـ ASTM

المعتمدة في إجراء اختبارات الزيوت المعدنية .

وتم قياس مؤشرات الزيت المحضر وفق الطرق الموضحة في الجدول (3) :

المؤشر المقاس	الطرق المتبعة في القياس حسب الـ ASTM
اللزوجة V - دليل اللزوجة VI	ASTM D 7072 and D 4052
درجة الوميض (Flash point)	ASTM- D 92-72

تأثير بولي ايتيلين فنيل أسيتات (PEVA) على زيت الاساس (SN/500)

نقطة الانصباب (pour point)	ASTM- D 97-02
رقم الحموضة (acid number)	ASTM- D 664-01
اختبار تآكل صفيحة النحاس Copper strip tarnish test	ASTM- D 130-75
الإرغاء (Foaming)	ASTM D 892-74
اختبار رقم الحموضة TAN	ASTM- D 664-01
اختبار محتوى الرماد Ash%	ASTM- D 884

4- النتائج والمناقشة:

▪ يوضح في الجدول (4) مواصفات زيت الأساس (SN/500) قبل إضافة البوليمر :

الجدول رقم (4) مواصفات زيت الأساس (SN/500) قبل إضافة البوليمر

$V_{at} 100$ (mm ² /s)	$V_{at} 40$ (mm ² /s)	VI	Density _{a t(15c°)} Kg/m ³	F.P (C°)	P.P (C°)	AN mg KOH/g oil
10.635	92.12	96.7	882.3	249	-12	0.113

▪ تم إجراء الاختبارات اللازمة لتقييم جودة الزيت ومدى مطابقته للمواصفة القياسية السورية رقم (2016/164) الخاصة بزيوت تزييت محركات الاحتراق الداخلي متعددة الدرجات (ديزل وبنزين) والموضحة في الجدول (5):

الجدول رقم (5) المتطلبات التي يجب أن تحققها زيوت الاساس المتوسطة)
(SN/500) حسب المواصفة القياسية السورية رقم (2919/2007)

المؤشر	الطريقة	م. ق.س 2016/164
Viscosity at 100C°(mm ² /s)	ASTM D-445	10-12
Viscosity index (حد أدنى)	ASTM D-2270	90
Flash point (COC) C° (حد أدنى)	ASTM D-92	225
Pour point (C°) (حد أعلى)	ASTM D-97	-6
Foaming (ml)	ASTM D-892	Seq 1 0/10 Seq 2 0/50 Seq 3 0/10
Copper strip corrosion 3h/100C°	ASTM D-130	1A
Ash content W% (حد أعلى)	ASTM D-882	0.01

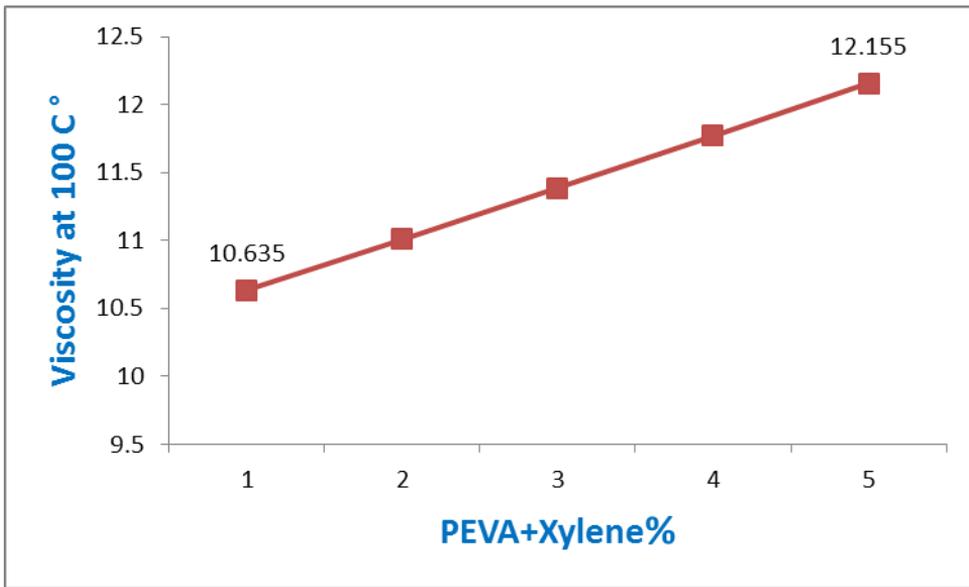
بعد إضافة نسب مختلفة % (0.1,1,2,3) من بولي إيثيلين فينيل اسيتات (PEVA) على زيت الأساس (SN/500) وإجراء الاختبارات اللازمة تم التوصل للنتائج التالية هو موضح في الجدول (6).

الجدول (6) نتائج اختبارات زيت (SN/500) بعد إضافة نسب مختلفة من ايتيل فنيل أسيتات (EVA)

المؤشر	0%	0.1%	1%	2%	3%
V_{at} 100 (mm ² /s)	10.635	11.010	11.385	11.770	12.155
V_{at} 40 (mm ² /s)	92.12	92.489	92.858	93.223	93.592
VI	96.7	104.1	167.1	230.1	-
Density_{a t(15c°)} g/cm³	882.3	888.7	895.1	901.5	907.9
F.P (C°)	249	260	263	265	267
P.P (C°)	-15	-18	-21	-24	-27
AN mg KOH/g oil	0.113	0.112	0.09	0.06	0.03
Copper strip corrosion 3h/100C°	1A	1A	1A	1A	1A
Foaming ml Seq1/ Seq2/ Seq3	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0

Ash content W%	0.0001	0.000	0.000	0.00	0.00
----------------	--------	-------	-------	------	------

1-4: اللزوجة: يوضح الشكل (1) تغير اللزوجة لزيت (SN/500) بتغير نسبة إضافة إيتيل فنيل اسيتات (EVA)



الشكل (1) تغير لزوجة زيت الأساس SN/500 عند (100 C°) بتغير نسبة إضافة PEVA

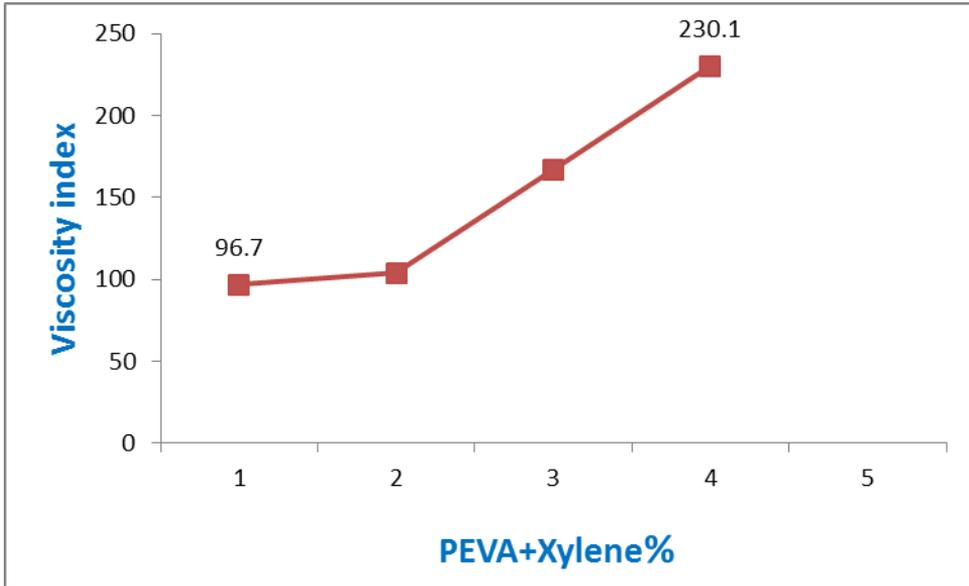
حيث ارتفعت لزوجة الزيت من (10.635 mm²/s) بازدياد نسبة إضافة (PEVA) إلى (12.155 mm²/s) ويعزى ازدياد اللزوجة للزيت المختبر بارتفاع نسبة إضافة % (PEVA) إلى سلوك السلاسل الجزيئية لايتيل فنيل اسيتات إذ أنها تلتف على بعضها بشكل عشوائي وترتبط بجزيئات الزيت مما يقيد الحركية ويزيد لزوجة الزيت حيث

أن البنية المتفرعة لبوليمير لايتيل فنيل اسيتات (PEVA) لها الدور الاكبر في زيادة قوة الترابط ما بين سلاسل البوليمير وجزئئات الزيت وبالتالي تزداد اللزوجة للزيت المختبر.



الشكل (2) شكل البوليمير المتفرع (Branched Polymer Shape)

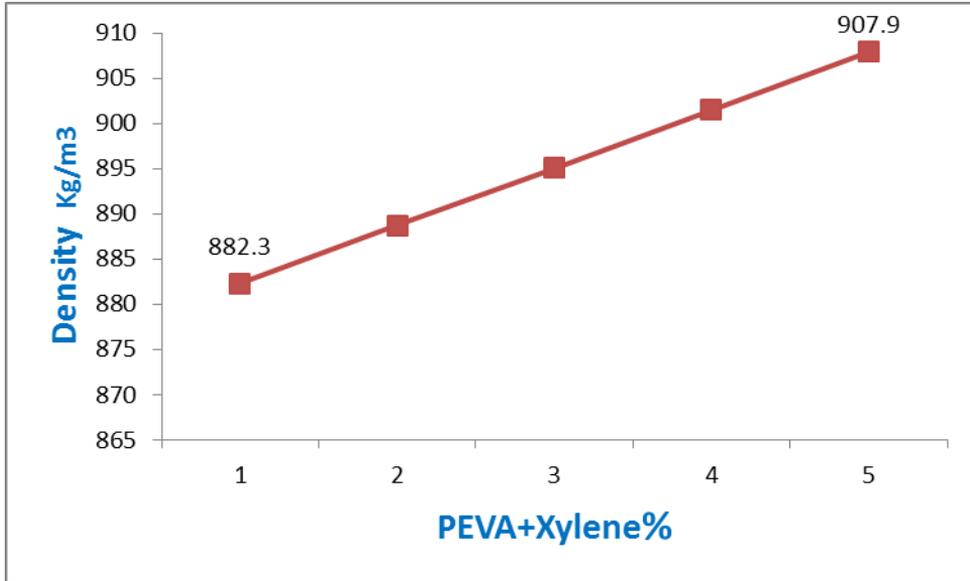
2-4 دليل اللزوجة : يعتبر دليل اللزوجة الذي يعبر عن تغيرات اللزوجة بتغير درجة الحرارة من أهم المؤشرات المعتمدة في تقييم نوعية الزيت المعدني ،حيث يوضح الشكل (3) تغير دليل اللزوجة لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة (EVA).



الشكل (3) تغير دليل اللزوجة لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

حيث ارتفع دليل اللزوجة من (96.7) إلى (230.1) بازدياد نسبة إضافة (PEVA) ويعزى الارتفاع في دليل لزوجة الزيت المختبر (تغير لزوجة الزيت بتغير درجة الحرارة) بارتفاع نسبة إضافة P%(PEVA) إلى سلوك جزيئات بوليمر (PEVA) والذي يعطي الزيت أكبر قيمة للزوجة في درجات الحرارة المرتفعة وأخفض قيمة للزوجة في درجات الحرارة المنخفضة حيث تلتف جزيئات البوليمر حول نفسها في درجات الحرارة المنخفضة وتشكل كرة فلا تتغير اللزوجة أي تعيق الارتفاع الكبير في اللزوجة ويحافظ على اللزوجة بقيمة معينة في درجة الحرارة المنخفضة ، أما في درجات الحرارة المرتفعة فإن جزيئات البوليمر سوف تستطيل وبالتالي تزيد لزوجة الزيت أي أنها تمنع تميع الزيت في درجات الحرارة المرتفعة [9].

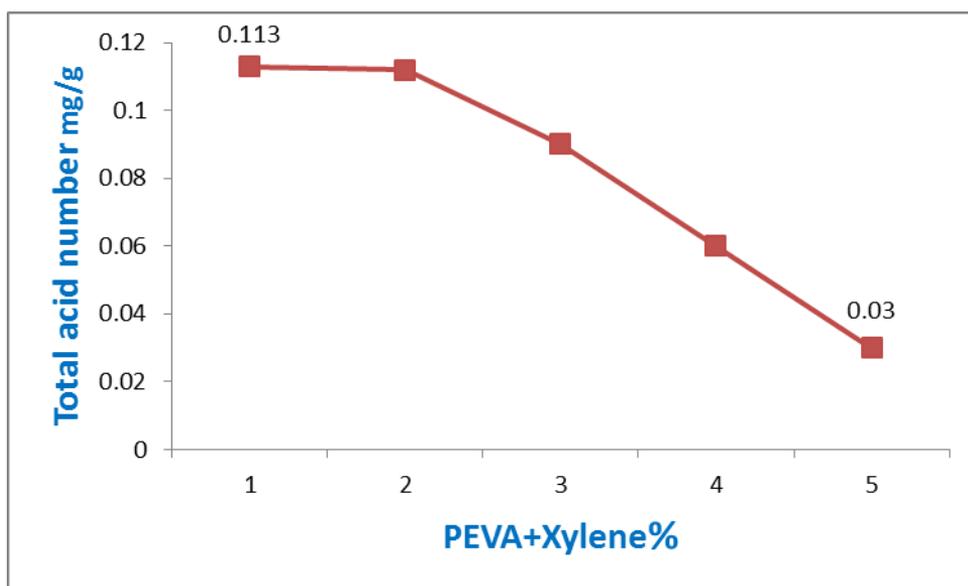
3-4 الكثافة : عند دراسة تغير كثافة زيت (SN/500) بتغير نسبة إضافة (PEVA) لوحظ ازدياد كثافة الزيت بازدياد نسبة إضافة (PEVA) حيث أن تأثير الكثافة على أداء زيوت الأساس ليس كبيرا ولكن من خلال معرفة الكثافة يمكن معرفة الأثر الهام للبوليمر المضاف في زيادة الوزن الجزيئي للمزيج المدروس كما هو موضح في الشكل (4).



الشكل (4) تغير الكثافة لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

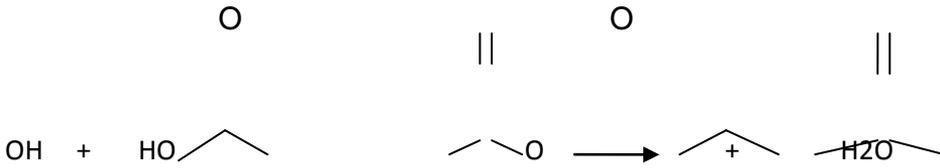
ويعزى ذلك إلى أن الوزن الجزيئي للبوليمير المضاف (PEVA) أكبر بكثير من حجم جزئ الزيت (أكبر منه بمئات المرات) وبسبب الارتباط الحاصل بين جزيئات البوليمير وجزيئات الزيت سوف يزداد الوزن الجزيئي وبالتالي تزداد الكثافة حيث أن العلاقة طردية بين الكثافة والوزن الجزيئي .

4-4: درجة الحموضة الكلية: خلال الاختبارات على الزيت المدروس انخفضت درجة الحموضة الكلية للزيت المدروس من القيمة (0.113 mg KOH/g oil) بارتفاع نسبة إضافة % (PEVA) ليبلغ قيمة (0.03) بارتفاع نسبة إضافة % (EVA) كما هو موضح في الشكل (5).



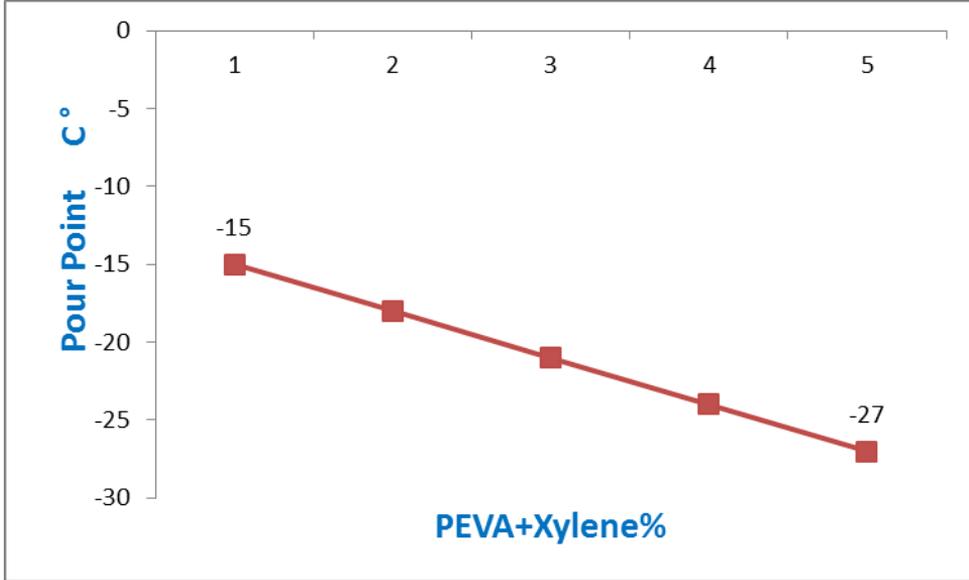
الشكل (5) تغير رقم الحموضة (TAN) لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

أي أن البوليمير المضاف يخفض من قيمة رقم الحموضة الكلي للزيت (TAN) ويعزى ذلك الانخفاض إلى أن بوليمير إيثيل فنيل أسيتات الذي يحضر من البلمرة المشتركة لمونومير الإيثيلين مع مونومير فنيل الأسيتات و (يحمل صفة قلووية) إذ يحتوي على زمرة وظيفية قلووية (OH⁻) تعمل على تعديل شوارد (H⁺) وبالتالي انخفاض رقم الحموضة، حيث يحضر أسيتات الإيثيل الذي يدخل بشكل أساسي في تركيب إيثيل فنيل أسيتات من أستره حمض الخليك والإيثانول بوجود عامل محفز في وسط حمضي وفق المعادلة التالية:



4-5 درجة الانصباب: تعتبر درجة الانصباب من أهم المؤشرات في تقييم أداء الزيوت المعدنية وخاصة في الزيوت المتعددة الدرجات و بدراسة مؤشر درجة الانصباب تبين انخفاض درجة الانصباب من C°(-12) إلى

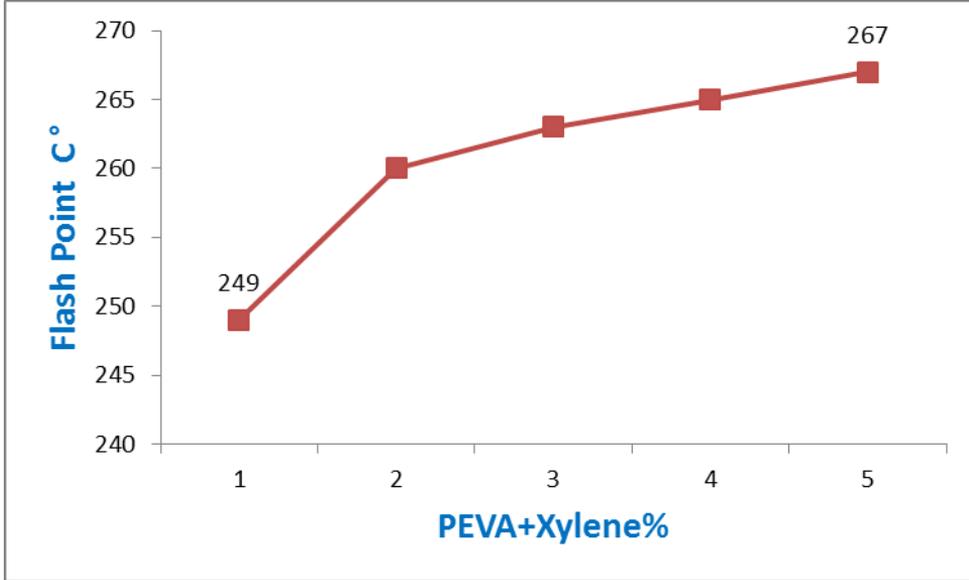
C°(-27) بارتفاع نسبة إضافة % (EVA) كما هو موضح في الشكل (6).



الشكل (6) تغير درجة الانصباب (PP) لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

ويعزى ذلك إلى الخاصية القطبية لـ (EAV) التي يتمتع بها بوليمير إيثيل فنيل أسيتات الذي يزود البلورات الشمعية الممتزة على سطح الزيت بقوى تنافر مغناطيسية مما يزيد صعوبة ترابط الجزيئات (البلورات الشمعية) مع بعضها لتشكيل بنية متماسكة تجعل سيولة الزيت أصعب. وبالتالي الحفاظ على سيولة معينة للزيت المعدني في درجات الحرارة المنخفضة [8].

4-6: درجة الوميض : من أهم المؤشرات التي تقيم جودة الزيت والتي تبين من خلال الدراسة ارتفاع قيمتها من (223 C°) قبل إضافة البوليمير إلى (240 C°) عند أعلى نسبة إضافة % (5) من (EVA) كما هو موضح:



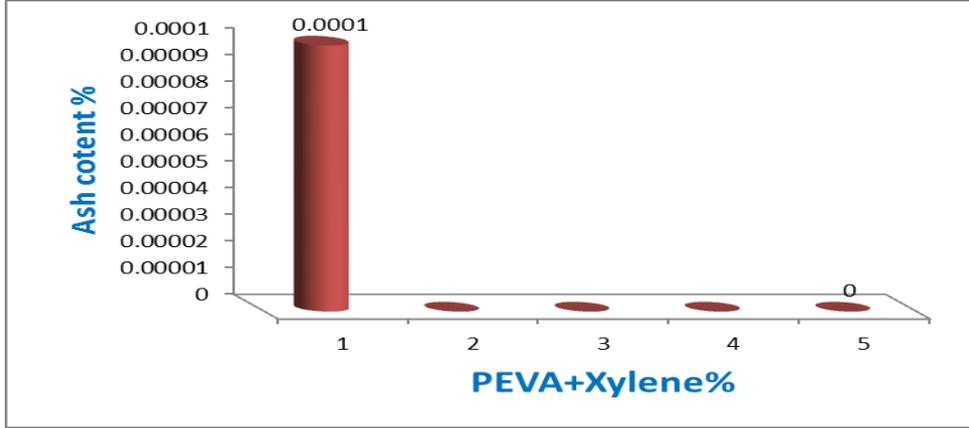
الشكل (7) تغير درجة الوميض (FP) لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

ويعزى ذلك الى انحلالية البوليمر في الزيت اذ يزداد الوزن الجزيئي للزيت نتيجة ارتباط جزيئات البوليمر مع جزيئات الزيت وبالتالي سوف يقل تواجد الأجزاء الخفيفة في الزيت مما يسبب ازدياد في درجة الوميض.

4-7: محتوى الرماد : يحدد محتوى الرماد لمعرفة نسبة الشوائب والمركبات غير

الهيدروكربونية والهيدروكربونية غير المشبعة الموجودة في الزيت ويوضح الشكل

(8) وذلك بعد إجراء اختبارات الرماد على زيت SN/500 تبين عدم وجود رماد .



الشكل (8) تغير محتوى نسبة الرماد لزيت SN/500 بتغير نسبة إضافة PEVA

5-7 : اختبارات التآكل : تم اجراء اختبارات التآكل لعدة عينات زيوت SN/500 عند نسب اضافة من بولمير ايتيل فنيل اسيتات PEVA بدء من (1-5%) وذلك حسب طريقة ASTM D-130 وذلك بعد تنظيف الصفيحة النحاسية بورق برداغ بشكل جيد ووضعتها في انبوب اختبار يحتوي زيت الاساس SN/500 ومن ثم وضع انبوب الاختبار في قنبرة معدنية خاصة باختبارات التآكل واغلاقها بشكل جيد ووضعتها في الحمام المائي في درجة الحرارة (100C°) لمدة ثلاث ساعات وبينت نتيجة اختبارات التآكل لكل العينات المختبرة (1A) والتي تتطابق مع المواصفة القياسية السورية رقم (164/2016) الخاصة بزيوت (SN/500) أي أن البولمير المضاف لم يسبب تآكل وبالتالي فهو آمن كإضافة على زيت الأساس .

5- الاستنتاجات والتوصيات :

▪ تحسن في قيم مؤشرات (اللزوجة و دليل اللزوجة و رقم الحموضة و درجة الوميض و درجة الانصباب محتوى الرماد) للزيت المختبر SN/500 بازدياد نسبة بولمير PEVA المضاف.

- لوحظ تحسن في قيم المؤشرات المدروسة للزيت المختبر عند استخدام الاكزايلين كمذيب لبولمير (PEVA) مما يشير الى إمكانية استخدامه كمذيب لبولي ايتيل فنيل الاسيتات .
- إن انحلالية بولمير الـ (PEVA) في مذيب الاكزايلين (Xylene) كانت جيدة مقارنة مع مذيبات أخرى تم تجربتها مخبريا .

التوصيات :

- استخدام بولمير ايتيلين فنيل اسيتات على زيوت الأساس لما لها من أثر اقتصادي كبير، وكذلك النتائج الجيدة التي يمكن الحصول عليها.
- إجراء دراسات أخرى معمقة على بوليمرات ومذيبات مختلفة مثل خلات السيللوز ، بولي ايزو بوتيلين ، وعدم الاقتصار على بولمير (PEVA) بالإضافة إلى إجراء دراسات على أنواع بوليمرات أخرى .

المراجع

References

- 1- وشياو تشانغ وتشوانشيان تحسين سلوك التدفق للزيوت الشمعية باستخدام بولمير الايتيل فنيل اسيتات (2018) 37-45

2–Amar Bellili, Nicolas David ,Bruno Vandam Diffusion and solubility of mineral oils through ethylene Vinyl acetate copolymer ,**polymer testing ,Elsevier** 2017 .31.PP 236–247

3–M.R.H.Rosdi ,A .Ariffin(2016) **Procedia Chemistry** 19(455–461)

4–Nasser AM,Ahmed NS ,kamal RS (2011) preparation and Evaluation of some terpolymers as lube additives **Journal of dispersion science and technology** 32(4):616–621

5– Pawley Z (2003) Tirbochemistry of lubricating oils 1st (Edn) **Elsevier** ,uk.45:382

6– Mohamed SA,Ahmed NS ,Hassanein SM,Rashad AM(2012) Investigation of poly acrylates copolymers as lube oil viscosity index improvers ,**Journal of petroleum science and Engineering** 100:173–177

7– Abdel azim ,Nassar AM, Ahmed NS Kamal RS(2009) Multifunctional index improvers pour point depressant and dispersants for lube oil ,**Petroleum science and Technology** 27(1) :20–32

8-Internet –**science direct** –Lubrication oil viscosity index improve composition

9-wiley (2014) Lubrication –additives **Introduction to properties and performance** :81-85

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً

بالتبريد والتجميد

الطالبة : غنوه الحلبيه كلية الهندسة الكيميائية والبترولية - جامع البعث

المشرف العلمي: أ.د شريف صادق المشرف المشارك: أ.د عصام أشقر

الملخص:

تمّ في هذا البحث دراسة السمات الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية لعصير الليمون كلا درجة حرارة الحفظ بالتبريد (4 م°) والحفظ بالتجميد (-18م°) لمدة استمرت ستة أشهر.

أُجريت مقارنة بين العصير الطبيعي والعصير المبستر تقليدياً (70 م° / 5 دقائق) وعصير ليمون أُضيف إليه 3% من NaCl كمادة حافظة طبيعية.

دُرست تغيرات pH، والحموضة المعاييرة، وفيتامين C والسكريات الكلية والسكريات المرجعة والتعداد الميكروبي، ارتفعت قيم المواد الصلبة الذائبة ودرجة الحموضة والسكريات المرجعة، في حين انخفضت قيم pH وفيتامين C والسكريات الكلية انخفاضاً كبيراً. بلغت نسب الاحتفاظ بفيتامين C في المجال (8.01%-23.1%) و (43.78-49.43%) عند تخزينه على درجة الحرارة 4 و -18 على التوالي، حيث تبين أنّ معدل تحلل فيتامين C أعلى في حالة التبريد مقارنةً بالتجميد خلال 180 يوماً من التخزين.

أظهرت النتائج أنّ استخدام الحفظ بالتجميد يمكن أن يزيد من العمر الافتراضي للعصير لمدة تصل إلى 180 يوماً حيث أنّ جميع الخصائص الكيميائية مستقرة تقريباً باستثناء محتوى حمض الأسكوربيك ($P < 0.05$)، أيضاً كانت أعداد الحمولة الميكروبية

في حالة الحفظ بالتجميد مقبولة بينما ازدادت أعداد الميكروبات إلى حدود غير مقبولة 3000 خلية/غ في حالة الحفظ بالتبريد.

أشارت النتائج أنّ تخزين العصائر المبسترة وتلك التي أضيف إليها NaCl أظهرت أماناً جيداً من الناحية الميكروبيولوجية بعد 180 يوماً في كلا الحالتين من التخزين المبرّد والمجمّد.

الكلمات المفتاحية: عصير الليمون، فيتامين C، التبريد، التجميد.

Determination the Optimum Conditions for Preserving Lemon Juice by Refrigeration and Freezing

Abstract:

In this research, it was studied the physical, chemical and microbiological characteristics of lemon juice in both the states temperature by Refrigeration at 4° C and by Freezing at -18° C for six months.

A comparison was made between natural juice, conventionally pasteurized juice (70° C/5 minutes) and lemon juice with 3% of NaCl was added as a natural preservative.

Were Studied the changes of pH, titrated acidity, vitamin C, total sugars, reference sugars contents and microbiological counts. The total dissolved solids, pH and sugars were increased, while the values of pH, vitamin C and total sugars decreased significantly. The retention amounts of vitamin C (in the range) were 8.01%–23.1% and 49.43%–43.78%% when stored at 4° C and -18° , respectively, where it was found that the rate of the decomposition of vitamin C is higher in the case of refrigeration compared to freezing during 180 days of storage.

The results showed that the use of freezing preservation can increase the shelf life of the juice to 180 days, as almost all

chemical properties are stable except for the content of ascorbic acid ($P<0.05$). the total count bacteria were acceptable limits in freezing preservation. While, it was unacceptable limits 3000 CFU/gr in the case of cooling preservation.

The results indicated that the storage of pasteurized juices and those to which NaCl was added showed good microbiological safety after 180 days in both cases of storage by refrigeration and freezing.

Keywords: lemon juice, vitamin C, cooling, freezing.

أولاً: المقدمة والدراسة المرجعية Introduction and Literature Review

تعتبر منتجات الفواكه ومنها العصائر ذات أهمية أساسية في تغذية الإنسان، وتشكل ثمار الحمضيات الجزء الرئيس من سوق الحمضيات في العالم ويعد الليمون من أشهر ثمارها. بسبب خصائصه الحسية والتغذوية ولوفرة المركبات الفينولية وكذلك الفيتامينات والمعادن والألياف الغذائية والزيوت الأساسية والكاروتينات (Gonzalez- Molina *et al.*, 2010). ويعد التقدم التكنولوجي من بين الأسباب الرئيسية لتوسيع الإنتاج والتجارة في الحمضيات ومنتجاتها المشتركة. يقتصر إنتاج الحمضيات على عدد قليل من البلدان والمناطق بسبب حساسية النبات الشديدة لدرجات الحرارة المنخفضة (Lorente *et al.*, 2014).

في سوريا، تراجع إنتاج الليمون في عام 2019 إلى (152.8) ألف طن بسبب الظروف الراهنة التي تمر بها البلاد والحرائق التي التهمت بساتين مدن الساحل السوري والتي أتت على نحو مليون شجرة حمضيات وبسبب ارتفاع أسعار الخدمة (القطاف) والأسمدة والنقل واضطرار بعض البساتين للري أحياناً، فتراجع معدل الإنتاج بنسبة 32.8% للليمون، كما انخفض إنتاج البرتقال بنسبة 29.3%. وذلك انعكس سلباً على أسعار الحمضيات في الأسواق السورية ليتعدى حدوداً غير مقبولة (Syrian Agricultural Statistical Collection, 2021).

أصبحت الجودة الغذائية مشكلة متزايدة الأهمية. قد يكون فقدان بعض العناصر الغذائية مثل حمض الأسكوربيك (فيتامين C) عاملاً حاسماً في تحديد العمر الافتراضي لبعض المنتجات مثل عصير الحمضيات (Laing *et al.*, 1978) نظراً لأن محتوى فيتامين C في عصائر الحمضيات يخضع للتدهور أثناء عمليات التصنيع و التخزين (Jonson *et al.*, 1995; Lee and Nagy, 1988a ; Solomon *et al.*, 1995) هذا التدهور يؤثر في الخصائص الحسية للمنتج مثل النكهة واللون (Rassis and Saguy ,1995).

وتشير الدراسات إلى أن فيتامين C هو أقل العناصر الغذائية ثباتاً أثناء المعالجة بسبب حساسيته للأكسدة والتسرب في الوسط القابل للذوبان في الماء أثناء المعالجة والتخزين للعصير الطازج والمجمّد (Franke *et al.*, 2004 ;Lathrop and Leung,1980).

يأخذ تدهور فيتامين C على حد سواء مساراً هوائياً ولا هوائياً (Huelin,1953; Uddin *et al.*,2002; Johnson *et al.*,1995) ويعتمد على العديد من العوامل (; Nunes *et al.*,1998 ; Sedas *et al.*, 1994) مثل الأكسجين والحرارة والضوء (Robertson and Samaniego, 1986) ودرجة حرارة التخزين ووقت التخزين (Gordon and Samaiego Esguerra, 1990 ; Fellers, 1988).

يتأكسد حمض الأسكوربيك بشكل رئيسي أثناء معالجة عصائر الحمضيات (Huelin, 1953)، بينما يتحلل حمض الأسكوربيك لا هوائياً بشكل رئيسي أثناء التخزين (Jonson *et al.*, 1995; Lee an Nagy, 1998a; Solomon *et al.*, 1995).

إنّ تدهور حمض الأسكوربيك يتسبب في اللون البني وهي مشكلة أخرى لفقدان الجودة في عصائر الحمضيات أثناء التخزين (Nagy *et al.*,1992 ; Tatum *et al.*,1969) فمن الضروري وصف تدهور حمض الأسكوربيك و دراسة الخواص الحركية لفقدانه في عصائر الحمضيات المخزنة.

ولا بدّ من التفكير بطرق حفظ لهذه المنتجات القيّمة، ويعتبر تجميد العصائر من أكثر الطرق شيوعاً للحفاظ على جودة هذه المنتجات. وقد تم تحديد أهم المتغيرات الغذائية في العصائر المجمدة والتي ترجع إلى وقت التخزين (Sahari *et al.*,2004). قام الباحث (Ortiz Flores,2018) بتحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعصير الليمون المخفف والمحفوظ بالتجميد على درجة حرارة -10 م ° وتمت مقارنة النتائج بعصير ليمون طازج الذي يمكن حفظه لمدة ثلاثة أيام كحد أقصى وبعدها يفقد خصائصه الحسية بسبب بدء عملية التخمر، في حين أن عصير الليمون المجمد بالهواء القسري يمكن حفظه لأكثر من 90 يوماً، ويمكن أن يحافظ عصير الليمون على ثبات مكوناته

الغذائية تقريباً، ولكن فيتامين C يعاني من انخفاض 20.25% في عصير الليمون عند حفظه 90 يوماً. ومع ذلك، فإن التجميد لا يمنع تطور تدهور النكهة واللون في المنتجات المجمدة، لأن أنظمة الأنزيمات تظل نشطة حتى في درجات حرارة تحت الصفر (Rodriguez-Saona *et al.*, 1995)، تم إثبات ذلك بدراسة قامت بها (Zeina, 2000) بتخزين العصائر المبسترة (91 م° / 15 ثانية) في قوارير زجاجية تحت التبريد (5±1 م°) والتجميد (-20±1 م°) لمدة 30 أسبوعاً. أثناء التخزين، انخفضت قيمة pH العصير وحمض الأسكوربيك والسكريات الكلية تدريجياً، بينما لوحظ انخفاض السكريات والحموضة القابلة للمعايرة ومؤشر اللون البني تزداد تدريجياً. كانت التغيرات أعلى في العصائر المبردة أكثر من المجمدة. أظهر التقييم الحسي للعصائر أن العصائر المبردة تم قبولها لمدة تصل إلى 27 و 21 أسبوعاً. كانت العصائر المجمدة مقبولة حتى نهاية التجربة.

يعد كلوريد الصوديوم من أكثر الإضافات المستخدمة على نطاق واسع في الصناعات الغذائية بسبب انخفاض تكلفته وخصائصه المتنوعة وله تأثير المادة الحافظة والمضادة للميكروبات لقدرة كلوريد الصوديوم على تقليل قيم النشاط المائي (aw) أو تثبيط العمليات الميكروبية الحيوية وذلك تبعاً لتركيزه في العصير، يولد التركيز العالي للملح تغييرات في التمثيل الغذائي الخلوي بسبب تأثيره التناضحي، والذي يؤثر في الكائنات الحية الدقيقة بتركيزات مختلفة. لكن يمكن أن يقلل من القيمة الغذائية للأغذية المحفوظة لأنه يمكنه إتلاف المكونات القابلة للذوبان في الماء مثل الفيتامينات والمعادن (Lu'ck and pager, 2000)، في دراسة تم تثبيط فعال لنمو بكتيريا *Clostridium perfringens* في لحم البقر المشوي بواسطة منتج عصير الليمون مع 3% من كلوريد الصوديوم خلال 9 ساعات من التبريد الرديء (Li *et al.*, 2012)، دُمج هذا المضاد الطبيعي للميكروبات إمكانية تطبيق عملية التمليح على العصير بهدف إطالة مدة

تخزينه والذي يمكن أن يوفر سلامة العصير لتأثيره في منع نمو الميكروبات ويعزز سلامة المنتج.

ويمكن للبسترة قتل الميكروبات دون أضرارها بتسخين المادة المطلوب بسترتها إلى درجة الحرارة 60-56 م° لمدة 15-20 دقيقة، أو إلى درجة الحرارة 70-90 م° لمدة 5-10 دقيقة (Sadek and Kashtaari, 2006).

في دراسة أجروا المعالجة الحرارية على عصائر الحمضيات عند 70 م° لمدة 5 دقائق. ومع ذلك، فهي مرتفعة بما يكفي للحصول على منتجات عالية الجودة، والتي تم حفظها في ظروف التبريد مع انخفاض في مستوى نمو البكتيريا (Snir et al., 1996). تستخدم البسترة بهدف إطالة مدة حفظ المواد الغذائية التي لا يسمح برفع درجة حرارتها بشكل كبير بسبب التغيرات التي قد تحدث فيها وقتل البكتيريا الممرضة وقتل خلايا الخميرة والميكروبات الأخرى (Sadek and Kashtaari, 2006).

ثانياً: هدف البحث Aim of the research:

- 1- دراسة طرق حفظ عصير الليمون من خلال دراسة تأثير درجات حرارة المعاملة الحرارية وفترة التخزين في التغيرات البيوكيميائية النوعية لعصير الليمون أثناء التخزين.
- 2- اختيار الطريقة المثلى لحفظ عصير الليمون في ظروف منزلية ودراسة تأثير ظروف التخزين في القيمة الغذائية وفي صفات العصير الناتج.

ثالثاً: المواد وطرائق البحث Materials and methods:

المواد Materials

- 1- الليمون: جُمعت عينات من ثمار الليمون من ريف طرطوس من غرب صافيتا من موسم عام 2020 في كانون الثاني (حوالي 15 كغ ليمون) من صنف (Interdonato Lemon).
- 2- عبوات زجاجية سعة 250 مل محكمة الإغلاق، يمكن تعقيمها.
- 3- شاش معقم.

طرائق البحث Methods of Research

1- طريقة تحضير العصير:

تم غسيل الثمار ثم قطعها إلى نصفين وتم استخراج العصير باستخدام آلة عصير بلاستيكية تعمل على الطاقة الكهربائية. ثم يعرض عصير الفاكهة المستخرج للتصفية باستخدام شاش معقم.

2- تحضير عينة العصير الطازج والمبستر:

تم الحصول على العصير باستخدام عصارة كهربائية منزلية ثم تصفية العصير باستخدام قماش قطني معقم ثم عُبأت العينات في 6 عبوات زجاجية (حيث كان عدد العبوات يكفي للاختبارات التي ستجرى كل شهر بمعدل عبوة واحدة) وتم إضافة الملح إلى 2 عينة من العصير بتركيز 3% وزناً وتم تخزين العينات في البراد على درجة حرارة 4 م° وفي مجمدة على درجة حرارة -18 م° حتى بداية الاختبارات.

تم تطبيق البسترة التقليدية على 2 عينة من العصير، تم غمر الزجاجات في الماء الساخن (الحمام الرقمي، موديل Julabo 20B، ألمانيا)، حتى تصل إلى درجة الحرارة المستهدفة 70 م° واحتفظ بها لمدة 5 دقائق، ثم تبريد الزجاجات بالماء المتلج حتى 23 م°. تم الحصول على قيم درجات الحرارة كل دقيقتين باستخدام ميزان حرارة حساس في اثنتين من عينات العصير. تم تخزين الزجاجات تحت التبريد 4 م° لمدة 180 يوماً، وفي مجمدة على درجة حرارة -18 م°، أما العينات المتبقية (عددها 2) وضعت دون معالجة وتم تخزينها بالتبريد والتجميد.

أجريت على العصير بعض الاختبارات الكيميائية والفيزيائية خلال التخزين لتقدير التغيرات التي طرأت عليه، وتم تحليل البيانات لكل من الحموضة وفيتامين C بواسطة (Minitab-17).

تركت العينات المجمدة في الثلاجة لمدة 24 ساعة على درجة حرارة البراد العادي 4 م° قبل كل اختبار.

تم عزل 100 ml من كل عينة لإجراء الاختبارات الخاصة بالتحليل الميكروبيولوجي.

-ترميز العينات التي تم تحضيرها للحفظ 180 يوماً:

FS عصير طازج

CS عصير مبستر تقليدياً 70 م°/5 دقائق

AS عصير يحتوي كلوريد الصوديوم بنسبة 3%

3- طرائق التحليل Methods of Analysis:

تم إجراء التجارب العملية والتحليل المخبرية في مخبر التموين في محافظة حماه ومخابر الهندسة الغذائية ومخبر الدراسات العليا في كلية العلوم بجامعة البعث وفق الطرق التالية:

1. تقدير الحمولة الميكروبية: تم تقدير الحمولة الميكروبية وفق (Syrian Standard Specification No. 367 , 2016).

2. تقدير المواد الصلبة الكلية (TSS): تم تقدير المادة الصلبة الذائبة الكلية باستخدام جهاز الريفراكتومتر وفق طريقة: (AOAC,2005).

3. تقدير السكريات الكلية والسكريات المرجعة: تم تقدير كلا السكريات الكلية والسكريات المرجعة باستخدام طريقة Lane-Eynon (AOAC, 2000).

4. قياس الـ pH: باستخدام جهاز pH-meter وفق طريقة:

. ICUMSA : GSI/2/3/4/7/8-23(2009)

5. تقدير درجة الحموضة الكلية: تم تقدير الحموضة الكلية (بالمعايرة) حسب (AOAC,2005).

6. نسبة فيتامين C: تم تقدير حمض الأسكوربيك وفق طريقة (AOAC,1995).

رابعاً: النتائج والمناقشة Results and discussion:

1- تأثير طريقة التحضير على مواصفات العصير:

1-1- تم تحديد الحمولة الميكروبيولوجية في العصير الطازج وفق الطريقة السابقة:

ويبين الجدول (1) الحمولة الميكروبية في العصير الطازج (خلية/غ)

Coliform	التعداد العام للبكتيريا الهوائية	الخمائر والفطور
-	-	12 × 10

1-2- تم تحديد مواصفات العصير الطازج بعد الاستخلاص مباشرةً وذلك وفقاً للطرائق السابقة:

ويبين الجدول (2) مواصفات عصير الليمون الطازج

فيتامين C (مغ/100مل)	الحموضة الكلية على أساس حمض الليمون (%)	pH	السكريات المرجعة (%)	السكريات الكلية (%)	نسبة الرطوبة (%)	المادة الجافة (البريكس) %
46.67	5.12	2.18	1.81	2.26	91.83	8.17

1-3- تم تجهيز عينتين من العصير المبستر وتم تحديد الحمولة الميكروبيولوجية في

العصير المُعدّ للحفاظ بالتبريد والتجميد وفق الطريقة السابقة:

ويبين الجدول (3) الحمولة الميكروبية في العصير المبستر (خلية/غ) بعد البسترة

مباشرةً.

Coliform	التعداد العام للبكتيريا الهوائية	الخمائر والفطور	العينة

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد

-	-	-	CS1
-	-	-	CS2

1-4- تم تحديد التركيب الكيميائي في عصير الليمون المبستر وفق الطرائق السابقة:

ويبين الجدول (4) مواصفات العصير المبستر بالحمام المائي.

فيتامين C (مغ/100مل)	الحموضة الكلية على أساس حمض الليمون (%)	pH	السكريات المرجعة (%)	السكريات الكلية (%)	نسبة الرطوبة (%)	المادة الجافة (البريكس) (%)
39.21	4.89	2.87	1.91	2.21	91.33	8.67

2- التحليل الميكروبيولوجي :

2-1- تقدير الحمولة الميكروبية في عصير الليمون :

ويبين الجدول (5) الحمولة الميكروبيولوجية (خلية/غ) بعد انتهاء مدة التخزين 180 يوماً.

درجة الحرارة (°م)						العينات
18-			4+			
AS (خلية/غ)	CS (خلية/غ)	FS (خلية/غ)	AS (خلية/غ)	CS (خلية/غ)	FS (خلية/غ)	
-	-	3×10^2	-	9×10	3×10^3	الخمائر والفطور
-	-	-	-	-	2	التعداد العام للبكتيريا الهوائية
-	-	-	-	-	-	Coliform

ازدادت أعداد المستعمرات الميكروبية في العينة FS في حالة التبريد على درجة الحرارة

4 م ° إلى حدود غير مقبولة وهذه النتيجة توافقت مع ما ورد لـ (Syrian Standard)

، (Specification No. 367,2016)، بينما كانت العصائر المجمدة مقبولة ميكروبياً ،

لوحظ أيضاً أنّ العصائر المبسترة CS مستقرة من الناحية الميكروبيولوجية، وتوافقت هذه

النتائج مع (Niemira et al., 2003; Foley et al., 2002; Nikdel et al.,)

(1993)، وتبيّن أنّ تخزين العصير الذي يحتوي على كلوريد الصوديوم بنسبة 3%

(العينات AS) المبردة والمجمدة أنّ وقت التخزين أدى إلى انخفاضات إضافية في أعداد الميكروبات، قد يعود ذلك إلى تأثير الملح المتناضح على الخلايا الميكروبية الموجودة في العصير حيث تؤدي إضافة الملح إلى العصير إلى حركة الماء نحو الملح وبالتالي لا يمكن للبكتيريا أن تنتشر في العصير (Lu'ck and pager, 2000).

3- التركيب الكيميائي للعصير المبرّد والمجمّد بعد انتهاء مدة الحفظ 180 يوماً :

3-1- تقدير المادة الصلبة الذائبة الكلية (TSS) :

ويبين الجدول (6) المادة الصلبة الذائبة الكلية TSS (%) في حالي التبريد والتجميد:

درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
18-			4+			
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
8.67	10.13	8.17	8.67	10.13	8.17	0
8.67	10.10	8.17	8.77	10.13	8.27	30
8.67	10.13	8.27	8.83	10.13	8.50	60
8.77	10.13	8.33	9.03	10.17	8.80	90
8.87	10.10	8.47	9.07	10.13	9.10	120
8.90	10.13	8.53	9.20	10.13	9.47	150
8.97	10.13	8.70	9.27	10.13	9.80	180

كانت التغييرات على قدم المساواة مع بعضها البعض في حالة الحفظ بالتجميد (على درجة الحرارة -18 م°) على غرار حالة الحفظ بالتبريد (على درجة الحرارة +4 م°) حيث لوحظت زيادة كبيرة في المادة الصلبة الذائبة مع التقدم بزمان التخزين. بلغت نسبة الزيادة في TSS في نهاية التخزين المبرّد 19.95% لـ FS و 6.92% لـ CS، بينما كانت الزيادة في العصائر المخزنة بالتجميد 6.49% لـ FS و 3.46% لـ CS، قد يكون هذا الارتفاع يعود إلى تشكل مواد بكتينية من البروتوبكتين وبسبب التحلل المائي للعديد من السكريات المتعددة إلى السكريات الأحادية أي الغلوكوز والفركتوز والتي بدورها تتفكك إلى هيدروكسي ميثيل فورفورال (HMF) (Barwal and Shreera, 2009) هذه النتائج توافقت مع الدراسات السابقة في عصير الليمون الأخضر (Sarolia and Mehta and, 2000; Zeina, 2000; Mukherjee, 2002) وفي عصير الحمضيات. (Harsh et al., 2014; Palaniswamy and Bajaj, 1983) وعصير الليمون (Muthukrishnan, 1974; Barwal and Shreera, 2009).

لوحظ أيضاً من الجدول 6 أنّ العصير الذي حُفِظ باستخدام ملح الطعام لمدة ستة أشهر لم يترافق بتغييرات جوهرية في محتوى TSS. إلى جانب ذلك، لم يلاحظ فروقات باختلاف درجة حرارة التخزين بين العينة المخزّنة على درجة الحرارة +4 م° والعينة المخزّنة على درجة الحرارة -18 م°، ويعزى ذلك إلى انخفاض نقطة تجمّد العصير وذلك تبعاً لتركيز الملح في العصير لذلك يبقى العصير بالحالة السائلة في ظروف التجميد (Abbas et al., 2021). بينما يمكن تفسير ثبات المادة الصلبة إلى تقليل النشاط المائي للمنتج وبالتالي كمية المياه الحر غير كافية لحدوث التفاعلات الكيميائية (Boon et al., 2010).

3-2- تقدير السكريات الكلية:

ويبين الجدول (7) السكريات الكلية (%) في حالتها التبريد والتجميد

درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
18-			4+			
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
2.21	2.26	2.26	2.21	2.26	2.26	0
2.2	2.26	2.26	2.18	2.21	2.15	30
2.2	2.24	2.17	2.14	2.18	2.02	60
2.19	2.22	2.16	2.07	2.14	1.89	90
2.19	2.18	2.16	1.99	2.13	1.84	120
2.18	2.15	2.14	1.94	2.08	1.81	150
2.16	2.11	2.05	1.82	2.02	1.78	180

يبين الجدول (7) انخفاض السكريات بشكل ملحوظ خلال فترة التخزين لمدة 180 يوماً، تبين أن العينة FS في حالة التبريد كانت الأكثر انخفاضاً بنسبة 48% وتليها العينة AS بنسبة 24% و 39% في العصير المبستر CS ، بينما كان هذا الانخفاض أقل في

العصائر المجمدة حيث انخفضت بنسبة 21% في العينة FS و 15% في العينة A و 5% في العينة CS. النتائج الحالية توافقت مع (Zeina, 2000 ; Harsh *et al.*,) (Barwal and Shreera, 2009 ; 2014)، حيث وجدوا أنه خلال تخزين عصير الليمون يتغير محتوى السكريات. وقد يعود سبب هذا الانخفاض إلى دور حمض الليمون الموجود في العصير حيث يقوم بتحليل جزيئات السكريات المعقدة إلى غلوكوز وفركتوز ، الماء أيضاً جزء من هذه العملية، وتحول السكريات هو تحول كيميائي في المحاليل إلى غلوكوز وفركتوز، يتم تعزيز هذه العملية من خلال الأحماض وكلما ارتفعت درجة الحرارة زاد معدل تحلل السكريات الكلية لذلك نلاحظ أنّ التغيرات في السكريات الكلية في حالة التبريد أكثر وضوحاً من حالة التجميد (Brighenti *et al.*, 2011)، تم الإبلاغ عن انخفاض مماثل لعصير البرتقال، والذي يمكن أن يُعزى إلى التحلل المائي للسكروروز في وجود الأحماض (Lee and Coates, 1999)، في الواقع (Kennedy *et al.*, 1990) وجدوا أيضاً أنّ تفكك السكروروز في الظروف الحمضية يتعزز كلما ارتفعت حرارة التخزين.

3-3 - تقدير السكريات المرجعة:

وبيين الجدول (8) السكريات المرجعة (%) في حالتي التبريد والتجميد

-18(°C)			+4(°C)			مدة التخزين (يوم)
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
1.91	1.81	1.81	1.91	1.81	1.81	0
1.91	1.82	1.82	1.92	1.83	1.88	30
1.92	1.83	1.84	1.93	1.83	1.92	60
1.92	1.84	1.87	1.97	1.85	1.96	90

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد

1.93	1.85	1.89	2.03	1.86	1.99	120
1.94	1.87	1.9	2.07	1.89	2.1	150
1.96	1.9	1.92	2.12	1.92	2.18	180

يظهر الجدول (8) إجمالي السكريات المرجعة الكلّية في عينات عصير الليمون، لوحظت القيمة الدنيا 1.87% في العينة AS في حالة الحفظ بالتجميد و 1.89% في العينة AS (في حالة الحفظ بالتبريد) و 2.07% (في العصير المبستر) CS (المحفوظ بالتبريد) و 1.94% في العصير المبستر (المحفوظ بالتجميد)، قد تعود الزيادة التدريجية للسكريات المرجعة في العصير بسبب التحول التدريجي للسكريات غير المرجعة أثناء التخزين (Sindhu and Khatkar, 2018)، وهذه النتائج أتت متوافقة مع الدراسات الأخرى في عصير الزّمان (Akhtar *et al.*, 2013) الذي لاحظ زيادة كبيرة في السكريات المرجعة في عصير الزّمان أثناء التخزين على درجة الحرارة المحيطة وأتت متوافقة أيضاً مع دراسات (Zeina,2000; Sindhu and Khatkar, 2018) أثناء التخزين في درجات الحرارة المنخفضة .

3-4- تقدير رقم الحموضة (pH):

ويبين الجدول (9) تغير قيم pH عصير الليمون أثناء الحفظ بالتبريد والتجميد

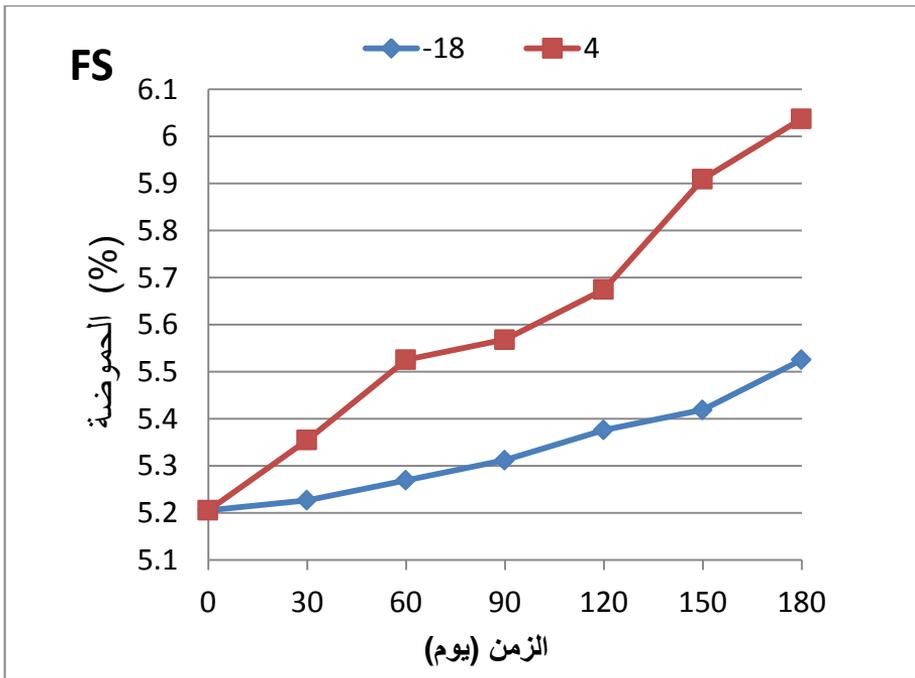
درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
-18(°C)			+4(°C)			
CS	AS	FS	CS	AS	FS	
2.87	1.98	2.18	2.87	1.98	2.18	0
2.85	1.97	2.18	2.85	1.97	2.14	30
2.82	1.97	2.17	2.82	1.95	2.13	60
2.8	1.96	2.16	2.8	1.93	2.07	90
2.79	1.96	2.16	2.79	1.91	1.98	120
2.77	1.95	2.15	2.77	1.88	1.88	150
2.75	1.94	2.14	2.75	1.84	1.86	180

تشير القيم في الجدول (9) إلى هبوط قيمة الـ pH بالاتجاه الحمضي أثناء تخزين عصير الليمون 180 يوماً ويوجد تباين في العينات خلال فترة تخزين . ويعزى هذا الانخفاض في قيمة الـ pH إلى تشكيل المركبات الحمضية وخاصةً خلال تفكك السكريات (Harsh *et al.*, 2014) وتوافقت هذه النتائج مع (Zeina, 2000; Harsh *et al.*, 2014).

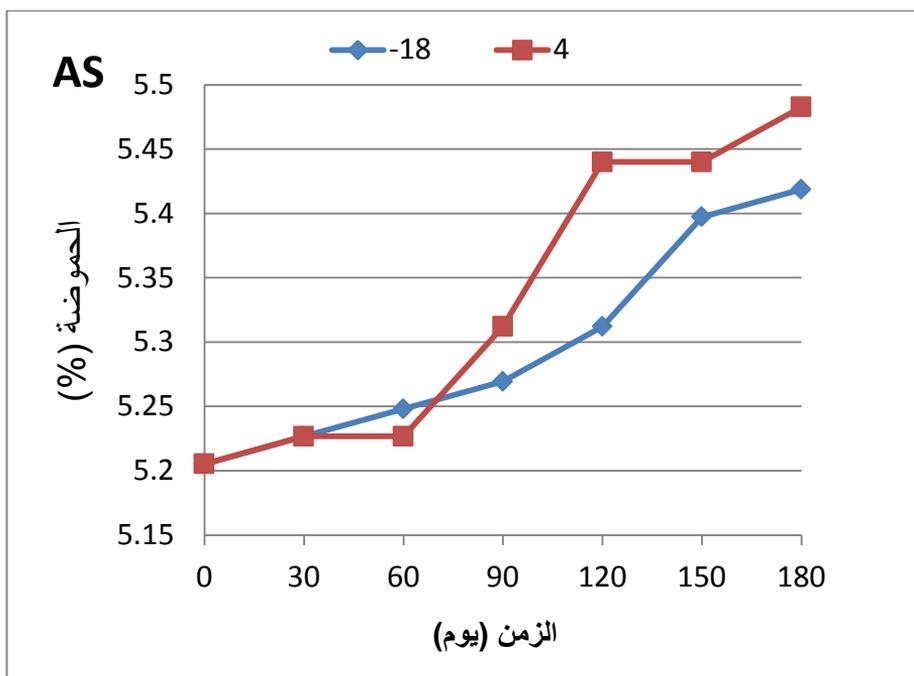
لوحظ انخفاض قيمة الـ pH بالاتجاه الحمضي في العينات AS التي تحتوي على 3% ملح الطعام في حالتي التخزين المبرّد والمجمّد، يمكن تفسير ذلك (Serajuddin.,2007) من خلال العلاقة المتبادلة بين pH والذوبان الحر للحمض وشكل أملاحه، سيكون الحمض الحر نوع من التوازن عند درجة pH أقل من رقم pH الأعظمي.

- تقدير درجة الحموضة على أساس حمض الليمون:

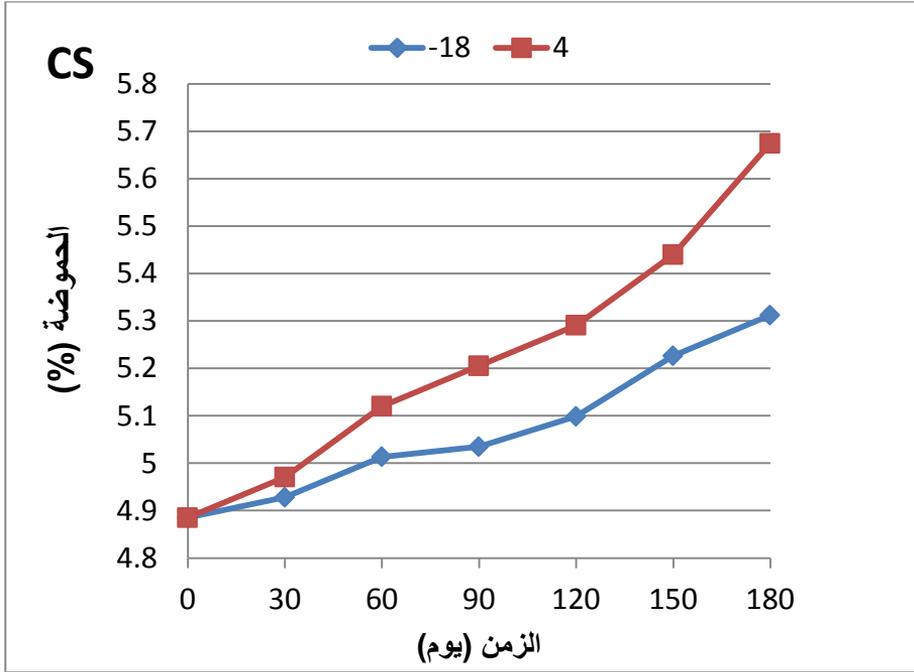
تمت مراقبة التغيرات في درجة الحموضة خلال فترة التخزين حيث يشير الشكل 1 إلى تأثير زمن التخزين على قيمة درجة الحموضة في العصير الطبيعي والشكل 2 يوضح تأثير التخزين على قيم درجة الحموضة في العصير الذي أضيف إليه ملح الطعام كمادة حافظة، وأخيراً المخطط 3 يوضح تغيرات قيم درجة الحموضة في العصير المبستر عند تخزينه لمدة 180 يوماً، كل قيمة في المخطط تمثل المتوسط الحسابي.



الشكل 1: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير FS الطازج غير المبستر في حالتي التبريد والتجميد.



الشكل 2: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير AS المحفوظ بالملح (3%) في حالتي التبريد والتجميد.



الشكل 2: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير CS المبستر في حالي التبريد والتجميد.

تظهر المخططات 1 و 2 و 3 أنه هناك زيادة معنوية في الحموضة في جميع المعاملات مع زمن التخزين 180 يوماً ($P < 0.05$) ، ويوجد فرق معنوي في طريقة التخزين عند مستوى معنوية 5%. تم تسجيل القيمة العظمى (6.03 ± 0.04^A %) في العينة الشاهد FS المحفوظة بالتبريد، وتعزى هذه الزيادة في الحموضة إلى تفكك السكريات إلى أحماض الكربوكسيل (تخمر لا هوائي) (Harsh et al., 2014).

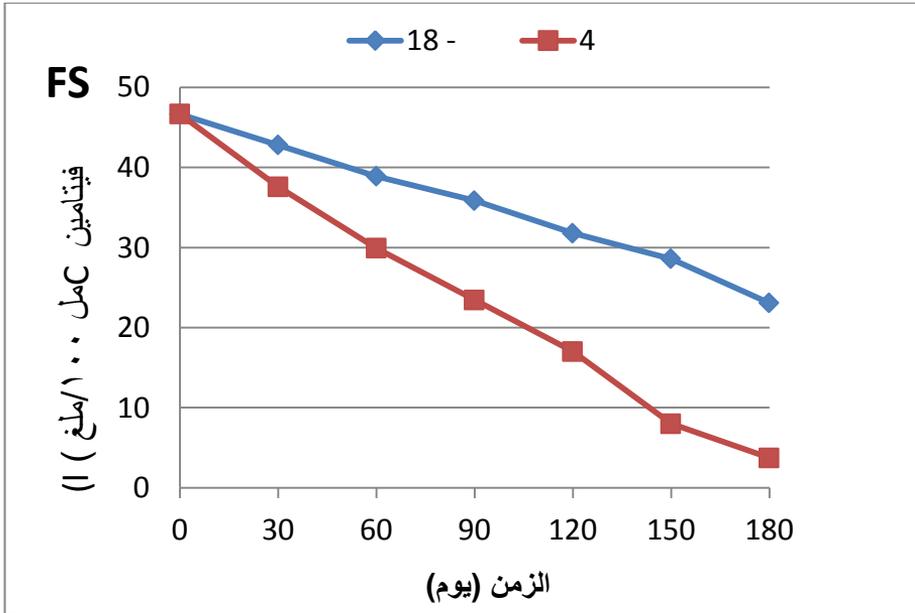
توافقت هذه النتائج مع الدراسات التي أجريت في عصير الحمضيات من قبل (Mehta and Bajaj, 1983) وعصير الليمون (Palaniswamy and Muthukrishnan,)

(1974) وعصير الأنولا من قبل (Tripathi *et al.*,1988). وعصير الليمون الأخضر

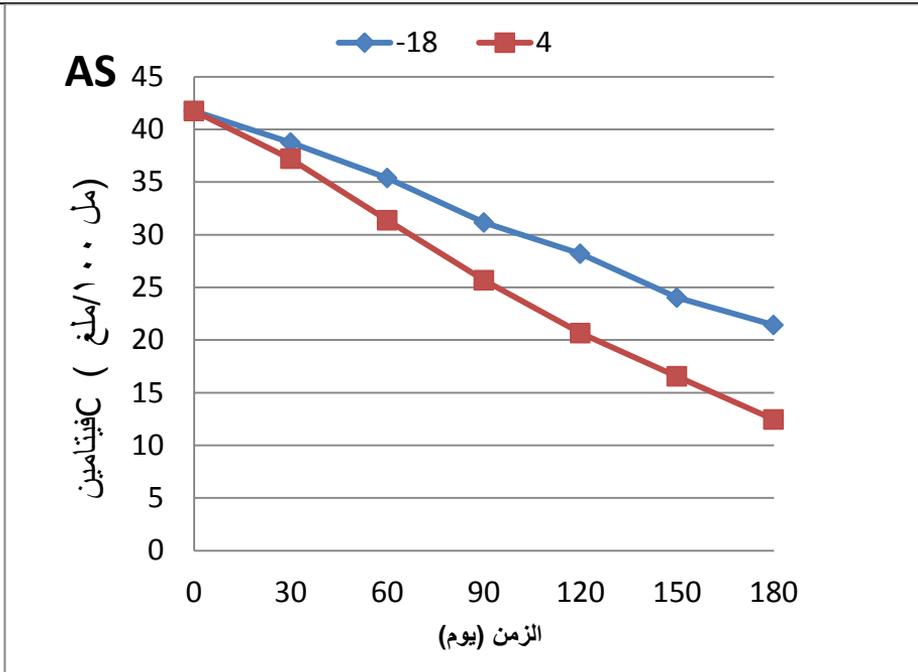
من قبل (Zeina, 2000).

3-5- تقدير فيتامين C (حمض الأسكوربيك) في عصير الليمون :

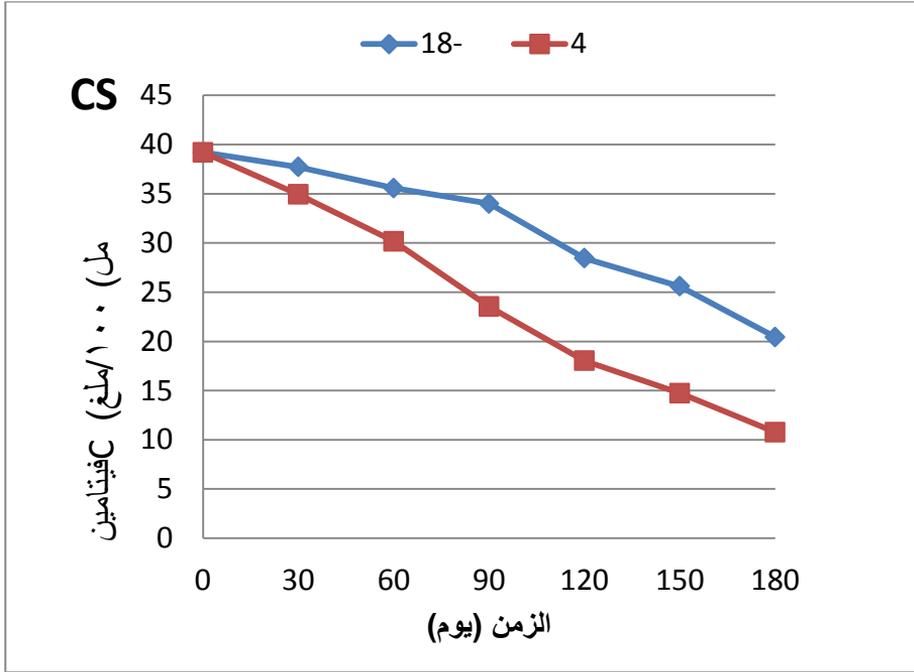
تم تحديد حمض الأسكوربيك باستخدام كاشف تالمنز (2,6 كلور فينول أندوفينول) وفق طريقة (AOAC,1995)، أجريت هذه الاختبارات تقاس كل شهر وباستخدام ثلاث مكررات ، يشير الشكل 4 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون الطبيعي بالتبريد والتجميد، ويشير الشكل 5 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون الذي أضيف إليه ملح الطعام وذلك بحالتي التبريد ، يشير الشكل 6 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون المبستر بالتبريد والتجميد، كل قيمة في المخطط تمثل المتوسط الحسابي.



الشكل (4): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير الطازج غير المعالج (FS) بطريقتي التبريد والتجميد



الشكل (5): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير بكلوريد الصوديوم (AS) بطريقتي التبريد والتجميد.



الشكل (6): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير المبستر تقليدياً (CS) بطريقتي التبريد والتجميد

تبين المخططات 4 و5 و6 تأثير المعالجة والتخزين في محتويات فيتامين C في عينات مختلفة من عصير الليمون، أيضاً انخفض محتوى حمض الأسكوربيك معنوياً خلال زمن التخزين 180 يوماً في جميع المعاملات ($P < 0.05$).

انخفضت قيمة حمض الأسكوربيك أثناء التحضير (الشكل 5) من 46.67 ± 0.13^A مغ/100 مل إلى 41.73 ± 0.86^B مغ/100 مل نتيجة لتأثير إضافة كلوريد الصوديوم على المركبات القابلة للذوبان في الماء مثل فيتامين C (Lu'ck and pager,2000) بالإضافة إلى ذلك يمكن تفسير هذا الانخفاض نتيجة لتحلل فيتامين C

في المحاليل الحمضية (Ibraz *et al.*,1999 ;Lee and Nagy,1988b) لانخفاض

قيمة pH العصير الملحي عن pH العصير الطبيعي . .

تم تسجيل القيم النهائية لمحتوى حمض الأسكوربيك المتبقي في الزمن 180 يوماً ، حيث بلغت قيمته 3.74 ± 0.55^F مغ/100مل في عينة العصير الطبيعي FS (في حالة الحفظ بالتبريد) ، و 12.45 ± 0.27^D مغ/100 مل في عينة العصير مع الملح AS (في حالة الحفظ بالتبريد) ، 10.77 ± 0.26^E مغ/100 مل في العصير المبستر CS (في حالة الحفظ بالتبريد و 23.07 ± 0.38^A مغ/100 مل في العينة FS) (في حالة الحفظ بالتجميد)، و 21.41 ± 0.48^B مغ/100 مل في العينة AS (في حالة الحفظ بالتجميد) و 20.43 ± 0.34^C مغ/100 مل في العينة CS (في حالة التخزين بالتجميد).

كان عصير الليمون الطبيعي كان الأقل احتفاظاً بفيتامين C على درجة الحرارة 4 م° (الشكل 4) حيث بلغت نسبة الاحتفاظ 8.01% في نهاية فترة التخزين. بلغت نسبة الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك 26.7% وذلك في العينة AS عند تخزينها على درجة الحرارة 4 م° بينما بلغت نسبة الاحتفاظ 23.1% في العصير المبستر CS عند تخزينها على نفس درجة الحرارة ، وتعزى الفواقد في حمض الأسكوربيك إلى تأثير المعالجة ووقت ودرجة حرارة التخزين (Harsh *et al.*, 2014) وقد يرجع تدهور حمض الأسكوربيك إلى المسارات الهوائية (Moshonas and Shaw,1989).

هذه النتائج توافقت مع دراسة في عصير الأنولا (Tripathi et al,1988) وعصير الليمون (Barwal and Shrera, 2009).

توضح أيضا المخططات 4 و5 و6 انخفاض معنوي في قيمة حمض الأسكوربيك في عصير ليمون المجمد خلال فترة التخزين لمدة 180 يوماً ($P<0.05$)، كانت نتائج الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك متقاربة، وكانت القيمة العظمى في العينة FS الشاهد حيث بلغت نسبة الاحتفاظ 49.43%، تليها العينة AS بقيمة 45.88% وأخيراً بلغت نسبة الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك 43.77% في عينة العصير المبستر CS، هذه النتائج تتوافق مع الدراسات السابقة التي قام بها (Ranote and Bains, 1982).

خامساً: الاستنتاجات و التوصيات

الاستنتاجات Conclusions

1- تبين أن حفظ عصير الليمون بالتجميد عند درجة حرارة - 18 م° لم يترافق مع تغيرات جوهرية بمحتوى العصير من الحموضة وفيتامين C.

2- ازدادت أعداد الميكروبات إلى حدود إلى مقبولة أثناء حفظ عصير الليمون الطبيعي بالتبريد عند درجة حرارة 4 م°.

3- إن إضافة الملح بنسبة 3% أو البسترة على درجة حرارة 70 م° لمدة 5 دقائق يمكن أن تؤثر في قيمة فيتامين C عند التحضير، إلا أن استخدامها بالتآزر مع التبريد أو التجميد خفّض بشكل كبير من نشاط الأحياء الدقيقة وزاد العمر الافتراضي للعصير.

التوصيات Recommendations

يمكن اقتراح استخدام طريقة البسترة التقليدية على درجة الحرارة 70-90 م° لمدة 5 - 10 دقيقة من أجل المحافظة على عصائر الحمضيات في حالة الحفظ بالتبريد.

سادساً: المراجع :References

ABBAS T., LAVADIYA D.N., AND KIRAN R., 2021- **Exploring the Use of Polyols, Corn, and Beet Juice for Decreasing the Freezing Point of Brine Solution for Deicing of Pavements. Sustainability, 13(11), p.5765.**

AKHTAR S., ALI J., JAVED B., AND KHAN F. A., 2013- **Studies on the preparation and storage stability of pomegranate juice based drink.** Middle-East Journal of Scientific Research, 16(2), 191-195.

ALBARRACÍN W., SÁNCHEZ I.C., GRAU R. AND BARAT J.M., 2011- **Salt in food processing; usage and reduction: a review.** International Journal of Food Science & Technology, 46(7), pp.1329-1336.

AOAC, 1995- **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemistry.** 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.

AOAC, 17th edn, 2000- **Official Method 925.35 Sucrose in Fruits and Fruit Products read with AOAC Official method 923.09 Lane and Eynon general volumetric method.**

AOAC, 2005– **Official methods of analysis. 18th Edition.** **Association of Official Analytical Chemists,** Washington, DC, Method 935.14 and 992.24.

BARWAL V. S., AND SHRERA S. K., 2009– **Standardization of extraction methods and preservation techniques of hill lemon juice.** Journal of Scientific and Industrial Research, 68, pp. 608–610.

BOON C.S., TAYLOR C.L., AND HENNEY J.E., eds ., 2010– **Strategies to reduce sodium intake in the United States.** National Academies Press.

BRIGHENTI, D.M., CARVALHO, C.F., BRIGHENTI, C.R.G. AND CARVALHO, S.M., 2011. **Inversion of the sucrose using citric acid and lemon juice for preparing energetic diet of Apis mellifera Linnaeus, 1758.** Ciência e Agrotecnologia, 35(2), pp.297–304. (In Portuguese)

FELLERS P. J., 1988– **Shelf life and quality of freshly squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled citrus juice.** Journal of Food Science, 53(6), 1699–1702.

FRANKE A.A., CUSTER L.J., ARAKAKI C., AND MURPHY S.P., 2004– **Vitamin C and flavonoid levels of fruits and vegetables**

consumed in Hawaii. Journal of Food Composition and Analysis, 17(1), pp.1-35.

FOLEY D.M., PICKETT K., VARON J., LEE J., MLN D.B., CAPORASO R., AND PRAKASH A., 2002- **Pasteurization of fresh orange juice using gamma irradiation: microbiological, flavor, and sensory analyses.** Journal of food science, 67(4), pp.1495-1501.

GONZÁLEZ-MOLINA E., DOMÍNGUEZ-PERLES R., MORENO D.A. AND GARCÍA-VIGUERA C., 2010- **Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health.** Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 51(2), pp.327-345.

GORDON L. R., AND SAMANIEGO-ESGUERRA M. C.,1990- **Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation in lemon juice stored in glass bottles.** Journal of Food Quality, 13, 361-374.

HARSH P., SHARMA A., SUGANDHA SHARMA B., VAISHALI C AND HIRAL PATEL A.,2014- **Effect of storage conditions on the Bio-chemical quality of lemon drink.** Journal of Food Research and Technology, 2 (4), 158-164.

HUELIN F. E., 1953- **Studies on the anaerobic decomposition of ascorbic acid.** Food Research, 18, 633-639.

IBARZ A., PAGA'N. J., AND GARZA S.,1999- **Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures.** Journal of Food Engineering, 39, 415-422.

ICUMSA, 2009- **International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.**

JOHNSON J. R., BRADDOCK R. J., AND CHEN C. S.,1995- **Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: Experimental rate constants.** Journal of Food Science, 60(3), 502-505.

KENNEDY J. F., RIVERA Z. S., LLOYD L. L., WARNER F. P., ANS JUMEL K.,1990- **Studies on non-enzymic browning in orange juice using a model system based on freshly squeezed orange juice.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 52(1), 85-95.

LAING B. M., SCHLUETER D. L., AND LABUZA T. P.,1978- **Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity.** Journal of Food Science, 43(5), 1440-1443.

LATHROP P.J. AND LEUNG H.K., 1980- **Thermal degradation and leaching of vitamin C from green peas during processing.**

Journal of Food Science, 45(4), pp.995–998.

LEE H. S., AND COATES G. A., 1999- **Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: A storage study.** Food Chemistry, 65, 165–168.

LEE H. S., AND NAGY, S.,1988a- **Quality changes and nonenzymatic browning intermediates in grapefruit juice during storage.** Journal of Food Science, 53(1), 168–171.

LEE H. S., AND NAGY S.,1988b- **Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality.** Food Technology, 11, 91–97.

LI L., VALENZUELA-MARTINEZ C., REDONDO M., JUNEJA V. K., BURSON D. E., AND THIPPAREDDI H., 2012- **Inhibition of *Clostridium perfringens* spore germination and outgrowth by lemon juice and vinegar product in reduced NaCl roast beef.** Journal of food science, 77(11), 598-603.

LORENTE J., VEGARA S., MARTÍ N., IBARZ A., COLL L., HERNÁNDEZ J., VALERO M. AND SAURA D., 2014- **Chemical guide parameters for Spanish lemon (*Citrus limon* (L.) Burm.) juices.** Food chemistry, 162, pp.186–191.

LU"CK E. AND PAGER, M.,2000– Chemical Preservation of Food : Characteristics, Uses, Effects. Pp. 46–98. Zaragoza: Acribia. (In Spanish).

MANSO C., OLIVERIA F., OLIVERIA J., AND FRIAS J., 2001– Modeling of ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions. International Journal of Food Science and Technology, 36, 303–312.

MEHTA U. AND BAJAJ S., 1983– Effects of storage and methods of preservation on the physico-chemical characteristics of citrus juices. Indian Food Packer.37, 42–51.

MOSHONAS M. G., AND SHAW P. E.,1989– Changes in composition of volatile components in aseptically packaged orange juice during storage. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 37(1), 157–161.

NAGY S., ROUSEFF R. L., FISHER J. F., AND LEE H. S., 1992– HPLC separation and spectral characterization of browning pigments from white grapefruit juice stored in glass and cans. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40, 27–31.

NIEMIRA, B.A., SOMMERS, C.H. AND BOYD, G., 2003– Effect of freezing, irradiation, and frozen storage on survival of

Salmonella in concentrated orange juice. Journal of food protection, 66(10), pp.1916–1919.

NIKDEL, S. AND MACKELLAR, D.G., 1993– **A microwave system for continuous pasteurization of orange juice.** In Florida State Horticultural Society. Meeting.

NUNES M.C.N., BRECHT J.K., MORAIS A.M.M.B., SARGENT S.A., 1998– **Controlling temperature and water loss to maintain ascorbic acid levels in strawberries during post harvest handling.** Journal of Food Science, 63: 1033– 1036.

ORTIZ FLORES K.Y .,2018– **Physico–chemical characterization of subtle lemon juice preserved by rapid forced air freezing and a comparative analysis with subtle fresh lemon juice.** (In Spanish).

PALANISWAMY K. P., AND MUTHUKRISHNAN C. R.,1974– **Studies on the physico–chemical characters of lemon juices and squashes during storage,** Indian Food Pack, 28, 37–41.

RANOTE P. S., AND BAINS G, S.,1982– **Juice of kinnow fruit,** Indian Food Pack, 36 , 23–33.

RASSIS D., AND SAGUY I.,1995– **Oxygen effect nonenzymatic browning and vitamin C in commercial citrus juices and concentrate.** Lebensmittel Wissenschaft u–Technology, 28, 285–290.

ROBERTSON G. L., AND SAMANIEGO C. M. L., 1986 – **Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage.** Journal of Food Science, 51(1), 184–187.

RODRIGUEZ-SAONA L.E., BARRETT D.M. AND SELIVONCHICK D.P., 1995– **Peroxidase and lipoxxygenase influence on stability of polyunsaturated fatty acids in sweet corn (Zea mays L.) during frozen storage.** Journal of food science, 60(5), pp.1041–1044.

SADIQ S, AND KASHTAARI M, 2006– **Microbiology**, Theoretical Part, Al–Baath University Publications.Pp 11–244. (In Arabic).

SAHARI M.A., BOOSTANI F.M. AND HAMIDI E.Z., 2004– **Effect of low temperature on the ascorbic acid content and quality characteristics of frozen strawberry.** Food chemistry, 86(3), pp.357–363.

SAROLIA D.K., AND MUKHERJEE S ., 2002– **Comparative efficiency of different preservation methods in keeping quality of lime (Citrus aurantifolia) swingle juice during storage.** Haryana Journal Horticulture Science, 31(3-4): 185–188.

SEDAS V.P., KUBAIK K.N.W., ALVARDO M.G., 1994– **Ascorbic acid loss and sensory changes in intermediate moisture pineapple during storage at 30–40 C.** International Journal of Food Science and Technology, 29: 551–557.

SERAJUDDIN A.T., 2007– **Salt formation to improve drug solubility.** Advanced drug delivery reviews, 59(7), pp.603–616.

SINDHU R., AND KHATKAR B. S., 2018– **Preservation and storage of Lemon (Citrus Limon) Juice.** International Journal of Advanced Engineering Research and Science, 5(3), 237408.

SNIR R., KOEHLER P. E., SIMS K. A., AND WICKER L., 1996– **Total and thermostable pectinesterases in citrus juices.** Journal of Food Science, 61(2), 379–382

SOLOMON O., SVANBERG U., AND SAHLSTRO“M A., 1995– **Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8 C.** Food Chemistry, 53, 363–368.

SYRIAN AGRICULTURAL STATISTICAL COLLECTION, Ministry of Agriculture and Agrarian Reform, Damascus, Syria, 2021. (In Arabic).

SYRIAN STANDARD SPECIFICATION NO. 367 of 2016, **natural fruit or vegetable juice, concentrated natural fruit or vegetable juice.** (In Arabic).

TATUM J. H., PHILIP E. S., AND BERRY R. E., 1969– **Degradation products from ascorbic acid. Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 17(1), 38–40.

TRIPATHI V K., SINGH M B ., AND SINGH S., 1988– **Studies on comparative compositional changes in different preserved products of aonla (Emblca officinalis Gaertn) var. Banarasi.** Indian Food Pack, 42, 61–65.

UDDIN M.S., HAWLADER N.A., DING L., MUJUMDAR A.S., 2002– **Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage.** Journal of Food Engineering, 51: 21–26.

ZIENA H. M. S., 2000– **Quality attributes of Bearss Seedless lime (Citrus latifolia Tan) juice during storage.** Food chemistry, 71(2), 167–172.

الحصول على كبريتات الأمونيوم من الفوسفوجبس السوري

الدكتور رياض كاسوحة

أستاذ في كلية الهندسة الكيميائية و البترولية – جامعة البعث

الدكتور لطفي العثمان

أستاذ مساعد في كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة البعث

-ملخص-

تعد كبريتات الأمونيوم من أحد أنواع الأسمدة الأزوتية ، والتي يمكن الحصول عليها من الفوسفوجبس، ذلك المنتج الثانوي في صناعة حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة. يعالج هذا البحث مسألة الحصول على كبريتات الأمونيوم من الفوسفوجبس السوري باستخدام محلول كربونات الأمونيوم. وقد تم في هذا البحث دراسة تأثير عدة عوامل على مردود العملية من خلال إجراء مجموعة من التجارب المخبرية . دلت نتائج البحث على أن مردود العملية يزداد مع زيادة الزمن حتى 60-70 دقيقة، كما تبين أنه لدرجة الحرارة وتركيز محلول كربونات الأمونيوم المستخدم تأثيراً كبيراً على المردود، هذا وقد أثبتت النتائج التجريبية إمكانية الحصول على كبريتات الأمونيوم بمردود قدره 98% عند شروط معينة.

كلمات مفتاحية :

سماد آزوتي ، كبريتات الأمونيوم ، الفوسفوجبس ، حمض الفوسفور ، كربونات الأمونيوم ، المردود .

Production of Ammonium Sulphate from Syrian Phosphogypsum

Abstract

Ammonium sulphate is a nitric fertilizer , which may be produced from phosphogypsum left over from the manufacture of wet-process phosphoric acid.

This research deals with the production of ammonium sulphate from Syrian phosphogypsum and ammonium carbonate solution. Effects of several parameters on efficiency are studied in laboratory.

The results indicated that the efficiency increases with increasing the retention time until 60-70 min, and the effects of temperature and the concentration of ammonium carbonate solution was big. The experimental results proved the ability of production of ammonium sulphate with an yield of 98% in determined conditions.

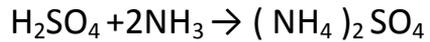
Key words :

nitric fertilizer, ammonium sulphate, phosphogypsum ,
phosphoric acid ammonium carbonate , yield

-مقدمة :

كبريتات الأمونيوم هي مادة بلورية عديمة اللون ، ولكن احتواء هذه المادة على بعض الشوائب يعطيها اللون الرمادي أو الأصفر أو البني أحياناً. و تتحل هذه المادة في الماء بشكل جيد. ومما لاشك فيه فإن كبريتات الأمونيوم تعد من أحد الأسمدة الآزوتية والتي تحتوي على 21% من الآزوت ، وتتميز هذه المادة بالمقارنة مع نترات الأمونيوم بأنها قليلة الامتصاص للرطوبة وأقل قابلية للانفجار.

هناك طرائق عدة للحصول على كبريتات الأمونيوم، ومن هذه الطرائق تلك الطريقة التي تعتمد على تعديل حمض الكبريت (70 - 78 %) بالأمونيا عند شروط معينة ، وذلك تبعاً للتفاعل الآتي :



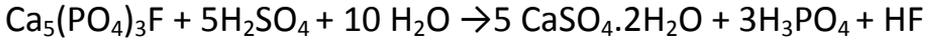
إن التفاعل السابق هو تفاعل ناشر للحرارة ، وتؤدي الحرارة الناتجة عنه إلى تبخير الماء الداخل مع حمض الكبريت، وهنا يتم الحصول على كبريتات الأمونيوم على شكل بلورات .

إن الطريقة المذكورة لإنتاج كبريتات الأمونيوم تحتاج إلى كميات كبيرة من حمض الكبريت . ونظراً للحاجة إلى حمض الكبريت في مجالات صناعية أخرى فقد

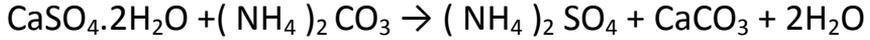
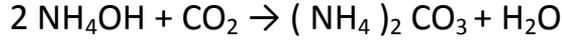
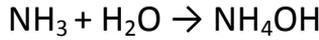
اتجهت الأنظار إلى إيجاد طريقة أخرى لصناعة كبريتات الأمونيوم . يمكن إنتاج كبريتات الأمونيوم من الفوسفو جبس ، ذلك المنتج الثانوي في صناعة حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة. وكما هو معلوم فإن الفوسفوجبس يعد من أحد ملوثات البيئة . وبالتالي عند استخدام هذا المركب في صناعة كبريتات الأمونيوم يمكن الحد من تلوث البيئة بهذا المركب و تحقيق الهدف المطلوب و هو إنتاج سماد كبريتات الأمونيوم الذي لا يحتوي فقط على الآزوت وإنما على الكبريت أيضاً، ذلك العنصر الهام اللازم بالنسبة لكثير من النباتات والمزروعات بشكل عام. إضافة إلى ذلك لا يقتصر استخدام كبريتات الأمونيوم كسماد نوعي بمفرده ، بل تبين أن عملية خلطه مع بعض الأنواع الأخرى من الأسمدة تعطي نتائج إيجابية فعند خلط كبريتات الأمونيوم مع نترات الأمونيوم بنسبة معينة يمكن تخفيف الخطر الانفجاري لهذه المادة (نترات الأمونيوم)، كما تبين أن خلط كبريتات الأمونيوم مع السوبر فوسفات ومع اليوريا يعطي نتائج عملية أفضل من حيث زيادة نمو النبات والحد من التأثير السيئ للأعشاب الضارة.

يتكون الفوسفوجبس بشكل أساسي من كبريتات الكالسيوم إضافة إلى مركبات فوسفاتية ومركبات أخرى متنوعة. و يتشكل المكون الأساسي في الفوسفوجبس في أثناء معالجة الخامات الفوسفاتية بحمض الكبريت (بهدف إنتاج حمض الفوسفور) عند درجة

الحرارة 70-80 درجة مئوية، وذلك تبعاً للتفاعل التالي:



إن الفوسفوجبس المتشكل هو عبارة عن مركب بلوري كثافته 2.32 g / cm^3 . ويعبر عادة عن تركيب الفوسفو جبس على شكل أكاسيد و مواد أخرى . ومن الأكاسيد المذكورة: CaO و SO_3 وأكاسيد أخرى مثل P_2O_5 و SiO_2 و Fe_2O_3 . دلت الدراسات على أن كمية الفوسفو جبس المنتج في سوريا (في الشركة العامة للأسمدة) تساوي 5.82 طن وذلك من أجل طن واحد من P_2O_5 المحتوى في الخامة الفوسفاتية ، وتختلف هذه الكمية في نفس البلد ومن بلد إلى آخر باختلاف محتوى P_2O_5 في الخامة الفوسفاتية المستخدمة في تصنيع حمض الفوسفور . إن مبدأ الطريقة المتبعة للحصول على كبريتات الأمونيوم من الفوسفو جبس يعتمد على تفاعل الأمونيا مع الماء للحصول على ماءات الأمونيوم ، والتي تتفاعل بدورها مع غاز ثاني أكسيد الكربون ليتشكل محلول كربونات الأمونيوم ، ويتفاعل كربونات الأمونيوم مع الفوسفوجبس لتتشكل كبريتات الأمونيوم والتي تمثل المنتج المطلوب . ويمكن التعبير عن مبدأ الطريقة المذكورة بالتفاعلات التالية :



من خلال هذه التفاعلات يتم الحصول على محلول كبريتات الأمونيوم والذي يفصل عن كربونات الكالسيوم (المنتج الثانوي) بالترشيح. وبإجراء عملية تبخير للمحلول المذكور تحت الضغط الفراغي نحصل على بلورات كبريتات الأمونيوم والتي يتم تجفيفها وتبريدها ومن ثم تؤخذ للتخزين.

تعتمد اقتصادية العملية المذكورة أعلاه على توفر غاز ثاني أكسيد الكربون والأمونيا وعلى تكلفة الوقود اللازم لعملية تبخير محلول كبريتات الأمونيوم الناتج.

فيما يخص المنتج الثانوي (كربونات الكالسيوم) فقد دلت الدراسات على أن احتواء الفوسفو جيبس على نسبة عالية من P_2O_5 المنحل مائياً (أكثر من 1.5%) يؤثر بشكل سلبي على سرعة ترشيح كربونات الكالسيوم نتيجة لتشكل بلورات صغيرة الحجم من CaCO_3 ، إضافة إلى ذلك فإن كربونات الكالسيوم الناتجة لاتعد مادة نقية مقارنة مع كبريتات الأمونيوم.

-هدف وطريقة البحث :

1- هدف البحث :

يهدف هذا البحث إلى الاستفادة من الفوسفو جيبس السوري في صناعة كبريتات الأمونيوم باستخدام كربونات الأمونيوم، وذلك من خلال إجراء مجموعة من التجارب المخبرية ودراسة تأثير عوامل مختلفة على مردود العملية بهدف التوصل إلى أفضل الشروط، تلك التي يكون عندها المردود أفضل ما يمكن. ومما لاشك فيه فإن هذه العملية يمكن أن تطبق على المستوى الصناعي لإنتاج سماد أزوتي هام.

- طريقة البحث :

قمنا باستخدام الفوسفو جيبس المنتج في الشركة العامة للأسمدة. وبيين الجدول (1) أدناه التركيب الكيميائي له (وسطياً) في الحالة الجافة.

الجدول (1) – التركيب الكيميائي للفوسفوجيبس

النسبة المئوية الوزنية ، %	المكون
32.15	CaO
43.82	SO ₃
3.92	SiO ₂
1.52	P ₂ O ₅
0.88	F
0.029	Cl
0.021	Fe ₂ O ₃
0.032	Al ₂ O ₃
0.07	MgO
0.05	Na ₂ O
0.03	K ₂ O
16.97	H ₂ O
0.12	مواد عضوية

فيما يخص كربونات الأمونيوم المستخدمة في التجارب فقد تم استخدام هذه المادة على شكل محلول بتركيز مختلفة .

هذا وقد قمنا بإجراء سلاسل عدة من التجارب المخبرية والتي تضمنت دراسة تأثير كل من الزمن و درجة الحرارة وتركيز كربونات الأمونيوم المستخدمة وكميتها (من الكمية الستوكيومترية) على مردود كبريتات الأمونيوم الناتجة ، وقد كان تركيز محلول كربونات الأمونيوم في جميع التجارب (المتعلقة بدراسة تأثير كل من الزمن و درجة الحرارة و كمية كربونات الأمونيوم) مساوياً 30% لقد تضمنت السلسلة الأولى من التجارب المخبرية تأثير الزمن ضمن المجال 10-90 دقيقة على المردود عند درجتى الحرارة 20 و 50 درجة مئوية. أما السلسلة الثانية من التجارب فقد تم من خلالها دراسة تأثير درجة الحرارة على المردود عند زمن 60 دقيقة. وفيما يخص معرفة تأثير كل من تركيز محلول كربونات الأمونيوم و كميته المستخدمة على المردود فقد تم ذلك من خلال السلسلتين الثالثة و الرابعة من التجارب المخبرية .

بهدف معرفة تأثير نسبة P₂O₅ (المنحل مائياً) على سرعة فصل كبريتات الأمونيوم عن كربونات الكالسيوم قمنا بإجراء سلسلة من التجارب المخبرية والتي تضمنت تحديد نسبة P₂O₅ (المنحل مائياً) في خمس عينات من الفوسفو جبس

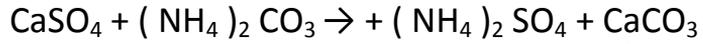
المستخدم ، تلك العينات التي تم أخذها بشكل دوري . إضافة الى ذلك قمنا باجراء بعض التجارب المتعلقة بتحديد درجة نقاوة كربونات الكالسيوم الناتجة.

طريقة إجراء التجربة للحصول على كبريتات الأمونيوم من الفوسفوجبس:

يتم إجراء التجربة كما يلي :

يوزن 50 غرام من الفوسفو جبس و توضع هذه الكمية في كأس التفاعل (بيشر بورسلاني بحجم نصف لتر) ثم يضاف محلول كربونات الأمونيوم بالكمية اللازمة . يسخن محتوى البيشر في حمام مائي مع خلط محتواه عند درجة حرارة معينة . بعد زمن محدد يتم إيقاف التسخين و يفصل الطور الصلب (كربونات الكالسيوم) عن الطور السائل (محلول كبريتات الأمونيوم) بالترشيح و يغسل الطور الصلب عدة مرات بالماء المقطر . وتضاف مياه الغسيل إلى الرشاحة الأصلية . وتجرى بعد ذلك عملية تبخير للرشاحة (محلول كبريتات الأمونيوم) حيث نحصل بنتيجة ذلك على كبريتات الأمونيوم الصلبة على شكل بلورات .

تحديد كمية كربونات الأمونيوم اللازمة للتجربة و حساب مردود العملية :
تحسب كتلة كربونات الأمونيوم اللازمة للتجربة بالاعتماد على التفاعل التالي :



استناداً إلى هذا التفاعل تكون كتلة كربونات الأمونيوم مساوية : 0.706 G a
حيث :

0.706 - النسبة ما بين الوزن الجزيئي لكربونات الأمونيوم و الوزن الجزيئي لكبريتات الكالسيوم

G - كتلة كبريتات الكالسيوم المستخدمة في التجربة ، gr

a- النسبة ما بين كتلة كربونات الأمونيوم الفعلية و كتلة كربونات الأمونيوم الستكيومترية

يعبر المردود (% ، μ) عن نسبة تحول كبريتات الكالسيوم إلى كبريتات الأمونيوم ، و يحسب بالعلاقة التالية :

$$\mu = G_1 / G_2 \times 100$$

حيث :

G₁ - كتلة كبريتات الأمونيوم الفعلية

G₂ - كتلة كبريتات الأمونيوم النظرية
تحدد كتلة كبريتات الأمونيوم الفعلية عن طريق إذابة كبريتات الأمونيوم الصلبة
في كمية معينة من الماء المقطر ومن ثم إجراء معايرة للمحلول الناتج بمحلول
ماءات الصوديوم بوجود الفورم الدهيد وكاشف فينول فتاليئين.

-النتائج ومناقشتها :

1- تأثير الزمن و درجة الحرارة على المردود :

إن شروط التجارب المخبرية التي قمنا بها فيما يتعلق بدراسة تأثير الزمن و درجة
الحرارة على المردود مبينة في الجداول (2) و (3) و (4) وعلى الأشكال (1)
(2) و (3)

الجدول (2) – تأثير الزمن على المردود عند درجتي الحرارة 20 و 50 درجة مئوية

رقم التجربة	درجة الحرارة ، درجة مئوية	الزمن ، دقيقة	المردود ، %
1	20	10	58.55
2	20	20	79.24
3	20	30	84.72
4	20	40	89.96
5	20	50	90.70
6	20	60	91.10
7	20	70	91.25
8	20	80	91.97
9	20	90	92.05
10	50	10	79.98
11	50	20	88.53
12	50	30	92.66
13	50	40	93.92
14	50	50	96.15
15	50	60	97.77

98.34	70	50	16
98.38	80	50	17
98.15	90	50	18

الجدول (3) - تأثير الزمن على المردود عند كميتي كربونات الأمونيوم 100 % و 120 % من الكمية الستكيومترية

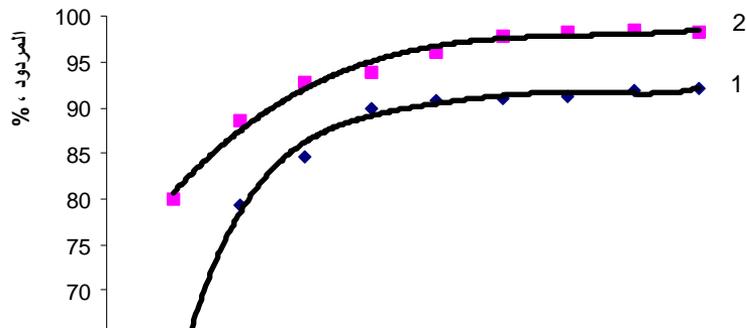
رقم التجربة	الزمن ، دقيقة	كمية كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية ، %	المردود ، %
19	15	100	84.75

الحصول على كبريتات الألمونيوم من الفوسفوجبس السوري

92.66	100	30	20
95.55	100	45	21
97.77	100	60	22
98.15	100	90	23
90.55	120	15	24
95.81	120	30	25
97.84	120	45	26
98.83	120	60	27
98.89	120	90	28

الجدول (4) - تأثير درجة الحرارة على المردود

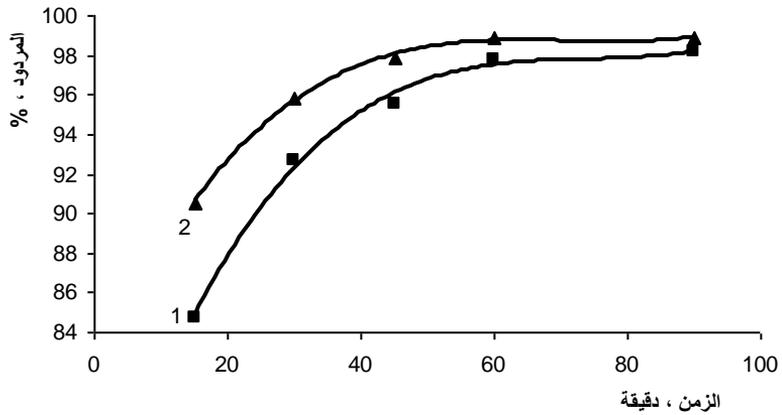
رقم التجربة	درجة الحرارة ، درجة مئوية	الزمن ، دقيقة	كمية كربونات الألمونيوم من الكمية الستكيومترية ، %	المردود ، %
29	20	60	100	91.10
30	35	60	100	93.98
31	50	60	100	97.77
32	55	60	100	98.15
33	60	60	100	98.55



الشكل (1) – تأثير الزمن على المردود عند درجتي الحرارة 20 و 50 درجة

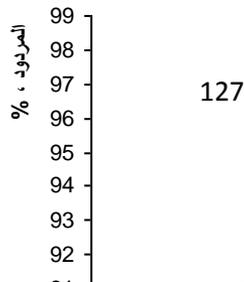
مئوية

1- درجة الحرارة : 20 درجة مئوية 2- درجة الحرارة : 50 درجة مئوية



الشكل (2) – تأثير الزمن على المردود عند كميتي كربونات الأمونيوم 100 % و 120 %

1- كمية كربونات الأمونيوم : 100 % من الكمية الستكيومترية 2- كمية كربونات الأمونيوم : 120 % من الكمية الستكيومترية



الشكل (3) – تأثير درجة الحرارة على المردود

من خلال النتائج التجريبية الواردة في الجدولين (2) و (3) وعلى الشكلين (1) و (2) يتبين لنا أن المردود يزداد بشكل عام مع زيادة الزمن ، وتكون نسبة الزيادة كبيرة جداً في المردود مع زيادة الزمن من 10 إلى 30 دقيقة ، إذ تبلغ نسبة الزيادة 25 - 26 % عند درجة الحرارة 20 درجة مئوية و 12 - 13 % عند درجة الحرارة 50 درجة مئوية . زيادة الزمن من 30 إلى 60 دقيقة تؤدي إلى زيادة المردود ولكن بنسبة أقل (3- 6 %) . إضافة إلى ذلك تكون نسبة الزيادة في المردود قليلة جداً ضمن المجال الزمني: 60 - 90 دقيقة ، إذ أن نسبة الزيادة لم تتجاوز 0.3 - 0.4 % عند كمية الكربونات 100- 120 % من الكمية الستكيومترية ودرجة الحرارة 50 درجة مئوية .

فيما يخص تأثير درجة الحرارة على المردود نلاحظ ارتفاع المردود بزيادة درجة الحرارة بشكل عام ، وبشكل خاص تكون نسبة الزيادة في المردود بحدود 6 - 7 % عند ارتفاع درجة الحرارة من 20 إلى 50 درجة مئوية خلال زمن قدره 60 دقيقة .

لكن ارتفاع درجة الحرارة من 50 إلى 60 درجة مئوية لم يؤدي إلى زيادة ملموسة في المردود (أقل من 1 %) .

2- تأثير كمية كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية وتركيز محلولها المستخدم على المردود :

قمنا هنا بدراسة تأثير كمية كربونات الأمونيوم (من الكمية الستكيومترية) وتركيز المحلول المستخدم منها على المردود عند درجة الحرارة 50 درجة مئوية وخلال

زمن قدره 60 دقيقة . والنتائج التي حصلنا عليها بهذا الخصوص مبينة في الجدولين (5) و (6) وعلى الشكلين (4) و (5) ، وفيما يخص دراسة تأثير تركيز محلول كربونات الأمونيوم على المردود فقد كانت كربونات الأمونيوم مساوية 100 % من الكمية الستكيومترية .

الجدول (5) - تأثير كمية كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية على

المردود

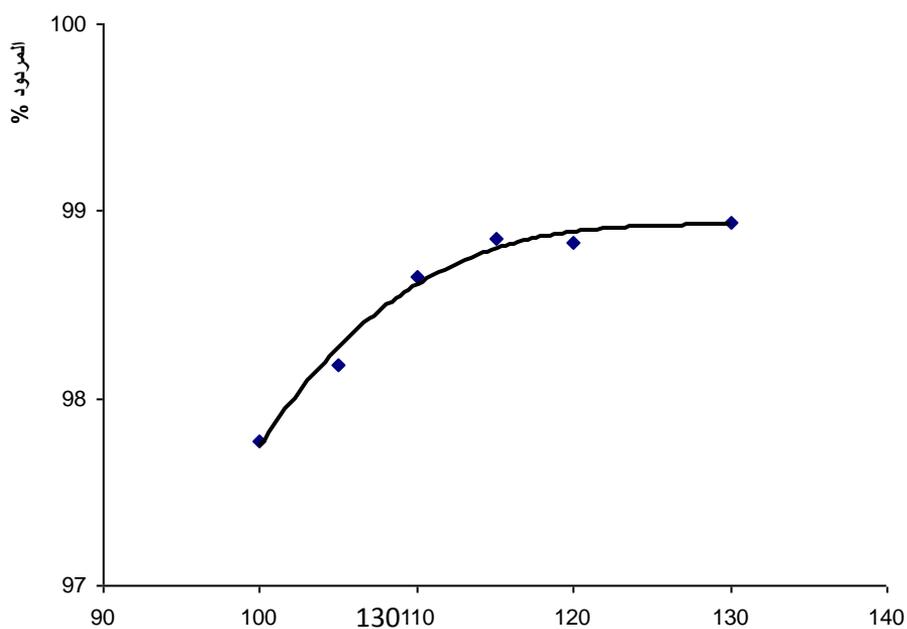
المردود ، %	كمية كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية، %	رقم التجربة
97.77	100	34
98.18	105	35
98.65	110	36
98.85	115	37
98.83	120	38
98.94	130	39

الجدول (6) - تأثير تركيز محلول كربونات الأمونيوم على المردود

المردود ، %	تركيز محلول كربونات الأمونيوم ، %	رقم التجربة
98.77	20	40
98.35	25	41
97.77	30	42
87.83	35	43

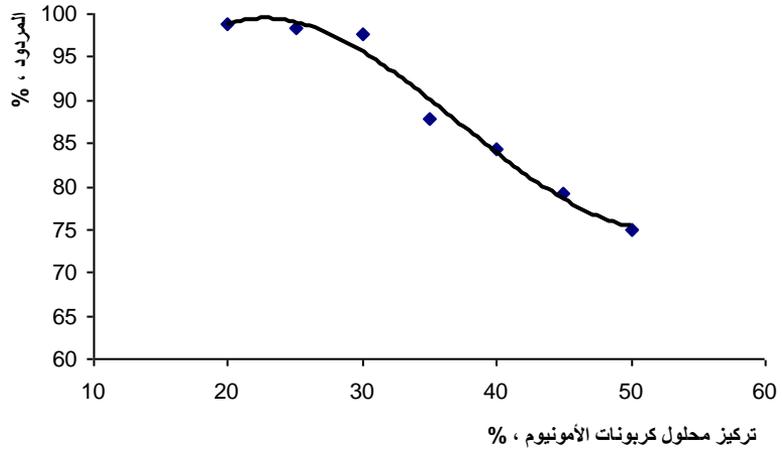
الحصول على كبريتات الألمونيوم من الفوسفوجبس السوري

84.25	40	44
79.23	45	45
75	50	46



كمية كبريتات الألمونيوم من الكمية الستوكيومترية ، %

الشكل (4) - تأثير كمية كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية على المردود



الشكل (5) - تأثير تركيز محلول كربونات الأمونيوم على المردود

تظهر النتائج الواردة في الجدول (5) وعلى الشكل (4) أن المردود يزداد بحدود 1 % مع زيادة كمية كربونات الأمونيوم من 100 % إلى 110 % من الكمية الستكيومترية ، ولكن زيادة كمية الكربونات عن 110 % لا تؤدي إلى زيادة ملموسة في المردود (أقل من 0.5 %). وبالتالي ليس هناك ضرورة لاستخدام الكربونات بكمية أكبر من 110 % من الكمية الستكيومترية .
 فيما يخص تأثير تركيز محلول كربونات الأمونيوم على المردود نلاحظ من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها أن المردود يتناقص بشكل عام مع زيادة التركيز ضمن المجال من 20 إلى 50 % ، وهذا التناقص يكون كبير نسبياً ضمن مجال التركيز 30 إلى 50 % . زيادة التركيز من 20 % إلى 30 % تؤدي إلى تناقص في المردود قدره حوالي 1% ، أما زيادة التركيز من 30 % إلى 40 % فتؤدي إلى تناقص كبير نسبياً في المردود ، وذلك بحدود 10 - 13% . ومن الأفضل أن يكون التركيز 30 % حيث أنه مع انخفاض

التركيز ورغم تزايد المردود فإن ذلك في نفس الوقت يتطلب صرف طاقة أكبر في أثناء عملية التبخير للحصول على المنتج الصلب .

3- تأثير شوائب الفوسفوجبس ودرجة نقاوة كربونات الكالسيوم الناتجة عن تفاعل كبريتات الكالسيوم مع كربونات الأمونيوم :

دلّت نتائج تحليل عدة عينات من كربونات الكالسيوم على أن هذه المادة ليست مادة نقية ، إذ أنها تحتوي على نسبة ملموسة من شوائب عدة ، تلك الشوائب المحتواة أساساً في

الفوسفوجبس المستخدم مثل P_2O_5 و SiO_2 و Al_2O_3 و F . إضافة إلى ذلك كانت نتائج تحليل خمس عينات من الفوسفوجبس المستخدم من حيث نسبة P_2O_5 (المنحل مائياً) ، كما هو مبين في الجدول (7) أدناه .

الجدول (7) - نسبة P_2O_5 المنحل مائياً في الفوسفوجبس

العينة	نسبة P_2O_5 المنحل مائياً ، %
1	0.61
2	0.48
3	0.59
4	0.52
5	0.41

يتبين لنا من الجدول (7) أن نسبة P_2O_5 (المنحل مائياً) هي وسطياً بحدود 0.52% ، وبالتالي لا تؤثر هذه النسبة بشكل سلبي على سرعة فصل كربونات الكالسيوم عن كبريتات الأمونيوم .

-النتائج النهائية والمقترحات :

من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها ، يتبين لنا ما يلي :

- 1- زيادة المردود مع زيادة الزمن وارتفاع درجة الحرارة وانخفاض تركيز محلول كربونات الأمونيوم المستخدم، و يجب أن لا يزيد تركيز المحلول المذكور عن 30 %.
- 2- الزمن المثالي لعملية تحويل الفوسفوجبس الى كبريتات الأمونيوم (باستخدام محلول كربونات الأمونيوم ذي التركيز 30 %) هو بحدود 60-70 دقيقة و درجة الحرارة المثالية كما بينت النتائج هي بحدود 50 درجة مئوية .
- 3- ليس لزيادة كمية كربونات الأمونيوم عن الكمية الستكيومترية تأثيراً كبيراً على المردود . وهنا نقترح أن تكون كمية كربونات الأمونيوم مساوية 110 % من الكمية الستكيومترية .
- 4- يبلغ المردود حوالي 98 % عند الشروط التالية :
 - الزمن : 60-70 دقيقة
 - درجة الحرارة : 50 درجة مئوية
 - تركيز محلول كربونات الأمونيوم المستخدم : 30 %
 - كمية محلول كربونات الأمونيوم من الكمية الستكيومترية : 110 %
- 5- ليس هناك تأثير سلبي لنسبة P_2O_5 (المنحل مائياً) على عملية فصل الطور الصلب (كربونات الكالسيوم) عن الطور السائل (محلول كبريتات الأمونيوم)
- 6- يحتوي الطور الصلب الناتج (كربونات الكالسيوم) على نسبة معينة من شوائب عدة ، تلك الشوائب المحتواة أساساً في الفوسفوجبس .
- 7- نقترح متابعة تطبيق هذا البحث على المستوى نصف الصناعي .

- 1- العثمان ، لطفي . إبراهيم ، عصام ، 2008 – تقانة الصناعات اللاعضوية
-1- (الجزء النظري) – جامعة البعث ، 328 صفحة
- 2- كاسوحة ، رياض . دخيل ، أكرم ، 2007 – تقانة الأسمدة -1-)
الجزء النظري) جامعة البعث
- 3- وتي ، عبدالله ، 1999-2000 – الصناعات الكيميائية اللاعضوية -1- ،
جامعة حلب، 617 صفحة
- 4- POZIN M.E., 1989- Fertilizer manufacture . MIR Puplichers,
Moscow , 373 p
- 5- ABDEL-HAKIM, T, KANDIL, and others, 2017-
Ammonium sulphate preparation from
phosphogypsum waste, Journal of radiation research
and applied sciences–vol. 10-p 24-33
- 6- EVANSKE V. V, and others,1990- phophogypsum
and its usages, Moscow , 224 p (in Russian)
- 7- SERGE A.K and others 1986- technical analysis and
control in the production of inorganic materials-
Moscow (in Russian)
- 8- MELNYKOV E.Y, and others., 1983- technology of inorganic
substances And mineral fertilizers, Moscow,430 p (in Russian)
- 9-SOKOLOVSKY A.A ,YASHKIN E.F 1971- Technology of
mineral fertilizer and acids , Moscow , 456 p (in Russian)
- 10- POZIN M.E. , and others,, 1980-Practical applications in
the technology of inorganic materials- Leningrad , 368 p (in
Russian)

11- POZIN M.E. , and others ., 1977- Solved problems in the technology of inorganic materials- Leningrad , 494p (in Russian)

