

اثر متغیرهای محتوای رطوبت، اندازه ذرات و نوع حلال بر میزان استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی و تولید بیودیزل از آن به کمک فراصوت

حامد زارع ثانی^۱، سید رضا حسن بیگی^{۲*}، علی شریف پاقله ع.^۳، برات قبادیان^۴ و مجتبی صابری مقدم^۵

چکیده

سهم ایران از تولید جهانی خرما در سال ۲۰۱۴، یک میلیون و ۱۵۷ هزار تن بود. تخمین زده می‌شود که یازده هزار تن روغن از هسته خرما در ایران سالانه می‌توان استحصال کرد. هدف این پژوهش، بررسی اثر متغیرهای اندازه ذرات، محتوای رطوبتی و نوع حلال بر میزان استحصال روغن از هسته خرما، رقم صادراتی مضافتی و تولید بیودیزل از آن به کمک فراصوت است. اثر اندازه ذرات در دو سطح، نوع حلال و محتوای رطوبتی هر کدام در سه سطح بر میزان استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی بررسی شد. روغن هسته خرما استخراج شده به روش ترانس استریفیکاسیون تبدیل به بیودیزل شد. برای تولید بیودیزل از امواج فراصوت استفاده شد. متغیرهای فراصوت مورد استفاده عبارت بودند از: پالس ارتعاشی در سه سطح، زمان اعمال فراصوت در دو سطح و دامنه ارتعاشی ثابت ۶۰ درصد. برخی از خواص بیودیزل تولید شده از روغن هسته خرما تعیین شد. نتایج نشان دادند که اثرهای ساده متغیرهای محتوای رطوبتی، اندازه ذرات، نوع حلال، همچنین اثر متقابل محتوای رطوبتی در نوع حلال در سطح ۱ درصد بر میزان استخراج روغن معنی دار هستند. حداکثر میزان استخراج روغن (۷/۵۴ درصد) در محتوای رطوبتی ۷ درصد، با استفاده از حلال هگزان و اندازه ذرات یک میلی‌متر به دست آمد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص سوختی نشان داد که بیودیزل تولید شده با هر دو استاندارد سوختی ASTM D 6751 و EN 14214 مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، روغن، هسته خرما، فراصوت، واریته مضافتی.

ارجاع: زارع ثانی ح.، حسن بیگی س. ر.، شریف پاقله ع.، قبادیان ب. و صابری مقدم م. ۱۳۹۷. اثر متغیرهای محتوای رطوبت، اندازه ذرات و نوع حلال بر میزان استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی و تولید بیودیزل از آن به کمک فراصوت. نشریه پژوهش‌های مکانیک ماشین‌های کشاورزی. ۷(۱): ۳۶-۲۵.

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، پاکدشت.
- ۲- استاد گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، پاکدشت.
- ۳- مربی گروه فناوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، پاکدشت.
- ۴- استاد گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.
- ۵- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی فنی کشاورزی پردیس ابوریحان دانشگاه تهران، پاکدشت.

* نویسنده مسئول: rhbeigi@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۷/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۰۸

مقدمه

خرما (*Phoenix dactylifera* L.) گیاهی چند ساله و دو پایه و از خانواده پالماسه است. در این خانواده ۲۰۰ جنس و ۴۰۰ گونه وجود دارد که همگی بومی مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری جنوب آسیا، آفریقا و همچنین در نواحی گرم قاره‌های آمریکا، اروپا و اقیانوسیه پراکنده هستند (Hashempoor, 1999).

بر اساس آخرین گزارش سازمان بین‌المللی غذا و کشاورزی (FAO, 2014)، ایران با تولید یک میلیون و ۱۵۷ هزار تن خرما در سال ۲۰۱۴ میلادی، رتبه دوم را در بین تولیدکنندگان خرما جهان به خود اختصاص داده است. با توجه به اینکه در سال ۲۰۱۴ تولید خرما در جهان، هفت میلیون و ۶۰۰ هزار تن و در آسیا چهار میلیون و ۱۶۱ هزار تن بوده است؛ ایران ۲۷/۸۱ درصد از تولید خرما در آسیا و ۱۵/۲۲ درصد تولید جهانی را داشت. خرما دارای دو قسمت گوشت و هسته است که هسته برحسب رقم و وضعیت رشد، دارای جرم ۳ تا ۵ گرم، طول ۱۲ تا ۳۶ میلی‌متر، عرض ۵ تا ۷ میلی‌متر و ضخامت ۳ تا ۵ میلی‌متر است. هسته کشیده و دارای یک شیار طولی است و در حدود ۱۰-۱۲ درصد از وزن کل میوه را تشکیل می‌دهد و ۸-۱۲ درصد چربی است (Devshony et al., 1992; Besbes et al., 2004). با فرض اینکه هسته خرما حدود ده درصد روغن دارد و هر هسته تشکیل‌دهنده ۱۰ درصد از وزن هر میوه خرما باشد، تخمین زده می‌شود که سالانه حدود یازده هزار تن روغن از هسته خرما می‌توان در کشور استحصال کرد (Saberi-Moghadam et al., 2015). هسته به عنوان ضایعات در بسیاری از کارگاه‌های فرآوری خرما نظیر تهیه شیر، قند، الکل از خرما و کارگاه‌های صنعتی که برای صادرات، هسته خرما را با مغزهایی نظیر گردو جایگزین می‌کنند و همچنین از خرما نامرغوب پای درختی یافت می‌شود.

اسیدهای چرب هسته ۱۴ واریته خرما با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد و ۱۱ نوع اسید چرب اشباع و غیراشباع شناسایی شدند؛ البته ۱۱ نوع اسید شناسایی شده، در همه واریته‌ها وجود نداشت (Al-Shahib & Marshall, 2003). در پژوهشی ترکیب‌های شیمیایی و پروفایل اسیدهای چرب روغن هسته خرما بررسی شد که بیشترین و کمترین اسیدهای چرب موجود در روغن

هسته خرما اولئیک اسید و استئاریک اسید گزارش شد (Ataye-Salehi, 2011).

در بررسی ترکیبات اسیدهای چرب روغن هسته واریته‌های مختلف خرما به این نتیجه رسیدند که میزان اولئیک اسید در واریته کبکاب با ۳۷/۶ درصد از واریته‌های شکر و شهبابی بیشتر است. روغن هسته خرما دارای رنگ زرد متمایل به سبز کم‌رنگ و چگالی آن ۰/۹۲۰۷ است. اسیدهای چرب لینولنیک، لئوریک، میریستیک و پالمیتیک در آن وجود دارد (Akbari et al., 2012).

در بررسی اثر عوامل مؤثر بر استخراج روغن از هسته خرما از جمله اندازه ذرات (۱، ۲، ۱ و ۰/۴۲۵ میلی‌متر)، زمان استخراج (۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت) و نوع حلال (تولون، هگزان، ۲- پروپانول، کلروفرم و متانول) به این نتیجه دست یافتند که بیشترین درصد استخراج روغن (۸/۵ درصد) در وضعیت زمان استخراج ۲ ساعت، اندازه ذرات ۰/۴۲۵ میلی‌متر و حلال هگزان قابل دستیابی است (Ali et al., 2015).

روغن‌های گیاهی به علت دارا بودن گرانیوی بیشتر نسبت به سوخت دیزل قابلیت استفاده به‌طور مستقیم در موتورهای دیزل امروزی را ندارند. گرانیوی سینماتیکی بیشتر این روغن‌ها باعث اشکال در پاشش و پودر شدن مناسب سوخت در محفظه احتراق، اختلال در روانکاری، احتراق ناقص و رسوب کربن در سیلندر موتور می‌شوند (Ma & Hanna, 1999). برای کاهش گرانیوی، استفاده از چهار روش ترانس‌استریفیکاسیون، پیرولیز، رقیق‌سازی و میکروامولوسیون بررسی شده است که از بین آن‌ها ترانس‌استریفیکاسیون رایج‌ترین روشی است که امروزه در صنعت برای کاهش گرانیوی از آن استفاده می‌شود (Knothe et al., 2005).

واکنش میان یک روغن یا چربی و یک الکل ترانس‌استریفیکاسیون نامیده می‌شود که محصول این واکنش بیودیزل و گلیسرین است. چون روغن و الکل با هم مخلوط نمی‌شوند و واکنش آن‌ها با هم زمان‌بر است، برای کاهش زمان انجام واکنش از کاتالیزور، هم‌زنی مکانیکی و افزایش دما در روند تولید استفاده می‌شود (Ghobadian & Khatamifar, 2005)؛ ولی این کاهش زمان تا حدی نیست که انتظارات را برآورده کند و یافتن راه‌حلی مناسب برای این مسأله نیز موضوع پژوهش

مواد و روش‌ها

تهیه و آماده‌سازی مواد

برای انجام این پژوهش، ۱۰ کیلوگرم هسته خرماي ناخالص وارितه صادراتی مضافتی از شهرک صنعتی واقع در شهرستان بم استان کرمان، تهیه شد. ابتدا هسته‌ها شسته شدند تا به‌طور کامل از مواد خارجی و پوسته‌عاری شوند. سطح اول محتوای رطوبتی، رطوبت اولیه موجود در هسته خرما در نظر گرفته شد و برای ایجاد دو سطح دیگر محتوای رطوبتی، مقدار معینی هسته درون دو ظرف مجزا در دمای محیط قرار داده و سپس به آن‌ها آب مقطر اضافه شد تا جایی که سطح رویی هسته‌ها کاملاً با آب پوشانده شود. هسته‌های درون یک ظرف پس از گذشت ۱۲۰ ساعت و دیگری پس از گذشت ۱۸۰ ساعت از درون آب مقطر خارج و پس از نم‌گیری و قرار دادن درون کیسه‌های پلاستیکی در بسته، درون یخچال با دمای مثبت چهار درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد تا رطوبت درون هسته‌ها به‌طور یکنواخت توزیع شود. از یک آسیاب چکشی با قدرت سه اسب بخار و سرعت دورانی ۲۹۰۰ دور در دقیقه برای خرد کردن هسته‌ها با ابعاد کمتر از ۵ میلی‌متر استفاده شد. برای ایجاد سطوح اندازه ذرات یک و دو میلی‌متر از یک آسیاب سایشی با توان ۱۰ اسب بخار و طی چندین مرحله به‌منظور کاهش اندازه ذرات استفاده شد. سپس برای دستیابی به ذرات با توزیع اندازه یکنواخت یک و دو میلی‌متر، پودر هسته خرماي به‌دست آمده به ترتیب با استفاده از الک شماره مش ۱۰ (با اندازه سوراخ دو میلی‌متر) و الک مش ۱۸ (با اندازه سوراخ یک میلی‌متر) غربال شد. محتوای رطوبتی نمونه‌های پودر هسته خرما به روش آون در درجه حرارت $105 \pm 3^\circ\text{C}$ و در سه تکرار تعیین شد. ملاک مدت زمان باقی ماندن نمونه‌ها در آون، اندازه‌گیری تغییر جرم نمونه‌ها تا رسیدن به تغییرات جرم کمتر از ۰/۲ درصد جرم اولیه بود. رطوبت طبق رابطه (۱) و بر پایه تر سنجیده شد (Hassan-Beygi et al., 2009).

$$M_c = \frac{W_w}{W_t} \cdot 100 \quad (1)$$

که در آن M_c رطوبت نمونه‌ها بر پایه تر (درصد)، W_w وزن آب موجود در نمونه (نیوتن) و W_t وزن کل نمونه (نیوتن) است.

بسیاری از پژوهشگران بوده است. یکی از روش‌های مورد استفاده از امواج فراصوت است.

به امواجی که دارای فرکانس بیشتر از محدوده قابل‌شنیدن برای انسان هستند (بیشتر از ۲۰ kHz)، امواج فراصوت گفته می‌شود (Mason & Lorimer, 2002). این امواج وقتی به جامد یا مایع تائیده می‌شوند، تولید ارتعاشات مکانیکی می‌کنند (Mason, 1999). این ارتعاشات مکانیکی در مایع، باعث حفره‌زایی و افزایش دما می‌شود و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد. این اثرها در فرآیند تولید بیودیزل می‌تواند جایگزین هم‌زن مکانیکی و افزایش دمایی که در روش مرسوم مورد استفاده قرار می‌گیرد، شود (Ji et al., 2006).

از انرژی فراصوت به‌طور مؤثری می‌توان در بهینه‌سازی تبدیل تری‌گلیسیریدها به بیودیزل استفاده کرد. تأثیر توان فراصوت فرکانس پایین (۲۸ و ۴۰ کیلوهرتز) بر روی تولید سوخت بیودیزل با استفاده از متانول یا اتانول در حضور کاتالیزورهای همچون هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و اسید سولفوریک ارزیابی شد و با فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون مرسوم مقایسه شده است. نتایج این مطالعات نشان دادند که استفاده از فراصوت به‌طور مؤثری مقدار کاتالیزور مورد نیاز را کاهش می‌دهد، از صابونی شدن واکنش جلوگیری می‌کند و زمان واکنش را از ۲ ساعت به ۳۰ دقیقه کاهش می‌دهد. علاوه بر این، می‌توان نسبت مولی متانول به اسیدهای چرب را تا ۳ برابر کمتر کرد تا به بازده بالای ۹۰ درصد بدون توجه به مواد اولیه دست یافت (Stavarache et al., 2007; Georgogianni et al., 2009).

بررسی منابع نشان می‌دهد که اطلاعاتی چندانی در مورد اثر متغیرهای اندازه ذرات، میزان رطوبت و نوع حلال بر میزان استحصال روغن از هسته خرما و تولید بیودیزل از روغن استحصال‌شده با کمک امواج فراصوت روی هسته خرماي ارقام صادراتی ایران وجود ندارد؛ لذا هدف در این پژوهش بررسی اثر متغیرهای مذکور بر میزان استحصال روغن از هسته خرماي رقم صادراتی مضافتی و تولید بیودیزل از آن است.

روش استخراج روغن

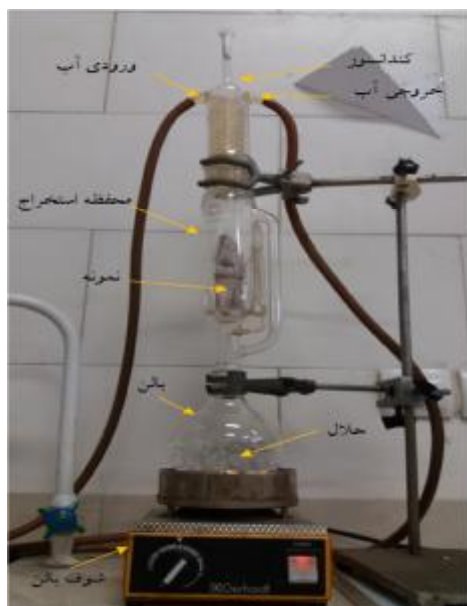
روش مورد استفاده برای استحصال روغن در این پژوهش استخراج روغن با روش حلال بود. در این پژوهش از سوکسله^۱ برای استخراج روغن از هسته خرما استفاده شد. مقدار ۵۰ گرم نمونه درون کاغذ صافی، از نوع کاغذ واتمن ۴۲ به قطر ۱۵ سانتی‌متر، قرار داده شد و با نخ به‌طور محکم بسته‌بندی گردید؛ به‌گونه‌ای که نمونه از داخل آن به بیرون انتقال نیابد. پس از آن نمونه بسته‌بندی شده با استفاده از ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شد (m_1). در ادامه نمونه‌های بسته‌بندی شده به داخل محفظه استخراج دستگاه سوکسله انتقال داده شد و حلال‌های هگزان، دی‌اتیل‌اتر و تتراکلرید کربن، با نسبت وزنی جامد به حلال ۱:۴ داخل بالون ریخته و اجازه داده شد تا چرخه سوکسله به مدت ۶ ساعت ادامه یابد. وضعیت دمایی استخراج روغن نیز در نقطه جوش هر یک از حلال‌ها انجام شد. نمای کلی دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. در ادامه نمونه درون بازوی استخراج را با گیره از درون آن خارج کرده و درون آن با درجه حرارت ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰-۴۵ دقیقه قرار گرفت تا حلال به‌طور کامل تبخیر و سپس نمونه دوباره با همان ترازو وزن (m_2) و به درون آن با درجه حرارت 105 ± 3 °C جهت اندازه‌گیری درصد رطوبت منتقل شد. بعد از محاسبه درصد رطوبت نمونه طبق معادله (۲) و در اختیار داشتن رطوبت اولیه، موازنه رطوبت انجام شد و با کسر کردن اختلاف جرم نمونه قبل از روغن‌گیری و بعد از آن، درصد استخراج روغن از طریق رابطه (۳) به‌دست آمد. طبق معادله (۲) با داشتن جرم اولیه نمونه، می‌توان جرم آب جذب‌شده یا از دست‌رفته را در دو سطح رطوبتی متفاوت تعیین کرد (Garnayak et al., 2008).

$$Q = \frac{W_i(M_f - M_i)}{100 - M_f} \quad (2)$$

$$Y\% = \frac{(m_1 - m_2) - Q}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

که در آن Q مقدار آب جذب‌شده یا از دست‌رفته (گرم)، W_i جرم اولیه نمونه (گرم)، M_f درصد رطوبت نهایی، M_i درصد رطوبت اولیه، Y درصد استخراج روغن، m_0 جرم ذرات پودر شده بدون کاغذ صافی و نخ (گرم)، m_1 جرم ذرات پودر شده با کاغذ صافی و نخ قبل از سوکسله (گرم)

و m_2 جرم ذرات پودر شده با کاغذ صافی و نخ بعد از سوکسله (گرم) است.



شکل ۱- تصویری از دستگاه سوکسله در حین کار

آماده سازی روغن

برای بازیابی حلال، از مخلوط روغن و حلال از دستگاه تقطیر دوار خلأ^۲ در وضعیت دمایی ۴۵-۵۰ درجه سلسیوس استفاده شد (شکل ۲). روغن استخراج‌شده بعد از بازیابی حلال، برای جداسازی مواد محلول و غیرمحلول در آن به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از آن برای اطمینان از نبود حلال، روغن به مدت ۲ ساعت و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس داخل آن قرار گرفت.



شکل ۲- بازیابی حلال از مخلوط روغن و حلال توسط دستگاه تقطیر دوار خلأ

2- Rotary Evaporator

1- Soxhlet

هسته گلیسرولی موجود در یک مولکول تری‌گلیسرید دارد. برای روغن هسته خرما استفاده شده در این پژوهش، جرم مولی میانگین روغن هسته خرما برابر ۸۱۰/۵ گرم بر مول محاسبه شد.

تیتراسیون

برای تعیین میزان کاتالیزور لازم برای خنثی‌سازی اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن هسته خرما مورد استفاده، از روش تیتراسیون استفاده شد. از رابطه (۶) برای به دست آوردن عدد اسیدی روغن استفاده شد (Mostafaei, 2012). از رابطه (۷) برای محاسبه میزان اسیدهای چرب آزاد استفاده شد. هنگامی که میزان اسیدهای چرب آزاد بیش از ۱ درصد باشد، از رابطه (۸) برای محاسبه میزان کاتالیزور مورد نیاز استفاده می‌شود (Van Gerpen et al., 2004):

$$AV = \frac{56.1' A' C}{W} \quad (6)$$

$$FFA\% = \frac{0.5' A' N' W_{cat}}{W} \quad (7)$$

$$KOH(gr) = \frac{[\% FFA]' 0.197}{0.86} + \% 1 \quad (8)$$

که در آن AV عدد اسیدی روغن (mg KOH/g Oil)، A مقدار حجم مصرفی محلول پتاسیم هیدروکسید (mL)، C غلظت محلول پتاسیم هیدروکسید (mol/L)، W جرم نمونه روغن (g)، N نرمالیت (N=۰/۱)، W_{cat} جرم مولکولی کاتالیزور (g) است.

برای انجام کار، یک میلی‌لیتر روغن هسته خرما در ۱۰ میلی‌لیتر الکل ۲-پروپانول حل و سپس در داخل محلول الکل با روغن، دو قطره شناساگر pH (فنل فتالین) ریخته شد. محلول قلیایی آماده‌شده، قطره قطره توسط بورت در حالی که محلول روغن به آرامی هم‌زده می‌شد، به محلول روغن اضافه شد. این کار تا زمانی که رنگ شناساگر به رنگ نشان‌دهنده وضعیت خنثی (ارغوانی) تغییر پیدا کند، ادامه یافت. در نهایت مقدار میلی‌لیتر محلول باز استفاده شده که با A نشان داده می‌شود، در معادله (۷) قرار داده و درصد اسیدهای چرب آزاد به دست آمد. با تعیین درصد اسیدهای چرب آزاد، مقدار گرم کاتالیزور که در این آزمایش هیدروکسید پتاسیم است، به وسیله معادله (۸)

متغیرها و طرح آماری مورد استفاده در روغن‌گیری

در این پژوهش، اثر متغیرهای اندازه ذرات پودر هسته خرما در دو سطح (۱ و ۲ میلی‌متر)، محتوای رطوبتی پودر هسته خرما در سه سطح (۷، ۱۴ و ۲۰ درصد بر پایه تر) و نوع حلال (هگزان، دیراتیلراتر و تتراکلیدکربن) بر میزان استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی با آزمایش‌های فاکتوریل در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی بررسی شد.

استخراج پروفیل اسیدهای چرب موجود در روغن هسته خرما

استخراج و مشتق‌سازی اسیدهای چرب مطابق روش Metcalfe et al. (1996) انجام شد. مطابق این روش پنج صدم گرم از نمونه را در شیشه مکاری ۱۰ میلی‌لیتری وزن کردیم و پنج میلی‌لیتر سود متانولی ۲ درصد (دو گرم سود با متانول) به حجم ۱۰۰ رسانده شد. در شیشه را محکم بستیم و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام آب جوش قرار دادیم تا عمل رفلکس انجام شود. سپس اجازه داده شد تا شیشه مکاری در محیط آزمایشگاه خنک شود. در ادامه ۲/۱۷۵ میلی‌لیتر تری‌فلورید بور (BF₃) متانولی ۲۰ درصد با سمپلر اضافه شد و در شیشه محکم بسته و به مدت سه دقیقه در حمام آب جوش قرار داده شد تا رفلکس شود. بعد از خنک شدن شیشه‌ها در محیط آزمایشگاه یک میلی‌لیتر n - هپتان و یک میلی‌لیتر محلول کلریدسدیم اشباع (۳۰ گرم کلریدسدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) اضافه و شیشه را تکان دادیم و به حالت سکون قرار داده شد تا سه فاز شود. فاز بالایی را به آرامی جدا کردیم، در فالتون ریختیم و از عصاره به دست آمده ۰/۲ میکرولیتر به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد. به کمک نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی روغن، جرم مولی میانگین روغن هسته خرما محاسبه شد. برای محاسبه جرم مولی روغن از روابط (۴) و (۵) استفاده شد (Mostafaei, 2012).

$$MW_{FA,avg} = \sum X_i' MW_{FA,i} \quad (4)$$

$$MW_{TG,avg} = 3' MW_{FA,avg} + 38.049 \quad (5)$$

که در آن MW_{FA,avg} جرم مولی میانگین اسیدهای چرب (g)، X_i درصد جزئی اسید چرب جزء نام، MW_{FA,i} وزن مولکولی اسید چرب جزء نام (g)، MW_{TG,avg} جرم مولی میانگین روغن است و عدد ۳۸/۰۴۹ اشاره به جرم مولی

منحنی هر پیک متناظر با غلظت آن در نمونه است. محتوای متیل استر موجود در نمونه بیودیزل (C) با استفاده از رابطه (۹) مطابق استاندارد BS EN 14103 محاسبه شد.

$$C = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \cdot \frac{M_{IS}}{M} \cdot 100 \quad (9)$$

که در آن $\sum A$ مجموع سطح زیر پیک مربوط به اسیدهای چرب C_6 تا C_{24} ($\mu V \cdot s$)، A_{IS} سطح زیر پیک متناظر با اینترنال استاندارد (متیل نونادکانوات) ($\mu V \cdot s$)، M_{IS} جرم اینترنال استاندارد استفاده شده (mg) و M جرم نمونه بیودیزل (mg) است.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تجزیه واریانس متغیرهای محتوای رطوبتی، اندازه ذرات و نوع حلال بر میزان استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس متغیرهای مؤثر بر میزان

استخراج روغن از هسته خرما واریته مضافتی

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
اندازه ذرات	۱	۱۰۴/۸۶**
محتوای رطوبتی	۲	۳۹/۷۹**
نوع حلال	۲	۴/۶۹**
اندازه ذرات × محتوای رطوبتی	۲	۰/۲۲ ^{ns}
اندازه ذرات × نوع حلال	۲	۰/۲۱ ^{ns}
محتوای رطوبت × نوع حلال	۴	۱/۳۸**
اندازه ذرات × محتوای رطوبتی × نوع حلال	۴	۰/۱۲ ^{ns}
خطا	۳۶	۰/۲۷
ضریب تغییرات (درصد)	-	۸/۷۳

** معنی دار در سطح احتمال ۱ درصد، ns عدم معنی داری

همان گونه که از جدول ۱ مشخص است، اثر ساده محتوای رطوبتی، اندازه ذرات و نوع حلال بر میزان استخراج روغن در سطح احتمال ۱ درصد معنی دار است. اثر متقابل اندازه ذرات در محتوای رطوبتی و اندازه ذرات در نوع حلال معنی دار نبود؛ در حالی که اثر متقابل محتوای رطوبتی در نوع حلال در سطح ۱ درصد معنی دار است.

به دست آمد. تیتراسیون روغن هسته خرما نشان داد که عدد اسیدی روغن و درصد اسید چرب آزاد موجود در روغن، به ترتیب $3/08$ mg KOH/g Oil و $1/51$ درصد است که این مقادیر با یافته‌های (Jamil et al. 2016) مطابقت داشت؛ از این رو، مقدار کاتالیزور اضافی ای به مقدار $0/35$ درصد وزنی در واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده شد.

تولید بیودیزل

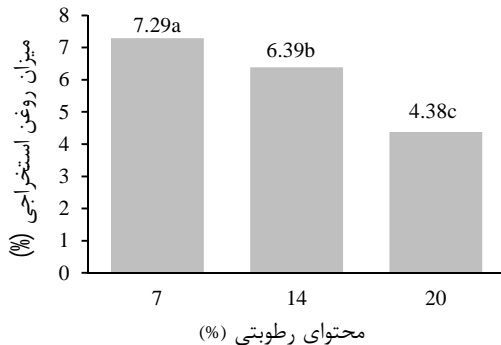
در این پژوهش برای تولید بیودیزل از روغن هسته خرما از فرآیند ترانس استریفیکاسیون به کمک فراصوت، نسبت مولی الکل به روغن $6:1$ ، مقدار کاتالیزور 1 درصد وزنی روغن در دمای 45 درجه سلسیوس استفاده شد. کاتالیزور مورد استفاده هیدروکسید پتاسیم ساخت شرکت مرک و با خلوص 85 درصد و الکل مورد استفاده متانول با خلوص $99/9$ درصد ساخت شرکت مرک بود. از منبع فراصوت مدل UP400S ساخت شرکت Hielscher آلمان جهت ایجاد هم‌زنی استفاده شد. این دستگاه دارای توان بیشینه 400 وات در فرکانس ثابت 24 کیلو هرتز است. همچنین اعمال فراصوت در وضعیت دامنه ارتعاشی ثابت 60 درصد، پالس ارتعاشی متغیر ($0/2$ ، $0/6$ و 1) و در دو زمان واکنش 6 و 9 دقیقه انجام شد. آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند. پس از آنکه نمونه‌ها به مدت 15 تا 20 دقیقه در داخل یخ نگه داشته شدند، از سانتریفیوژ برای تفکیک کامل فاز بیودیزل از گلیسرین استفاده و سپس فاز بیودیزل توسط سمپلر جدا شده و توزین شد.

محاسبه محتوای متیل استر بیودیزل

بعد از آماده‌سازی نمونه و تزریق آن به دستگاه کروماتوگرافی گازی مطابق استاندارد BS EN 14103 براساس غلظت ترکیبات موجود در نمونه، پاسخ‌هایی توسط نشانگر^۱ دریافت می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار توتال کروم، کروماتوگرام حاصل از پاسخ‌های نشانگر قابل مشاهده است و انجام محاسبات امکان‌پذیر خواهد بود. کروماتوگرام شامل پیک‌های متناظر با غلظت ترکیبات موجود در نمونه تزریق شده شامل حلال، اسیدهای چرب متیله شده و اینترنال استاندارد (متیل نونادکانوات) است. سطح زیر

اثر اندازه ذرات

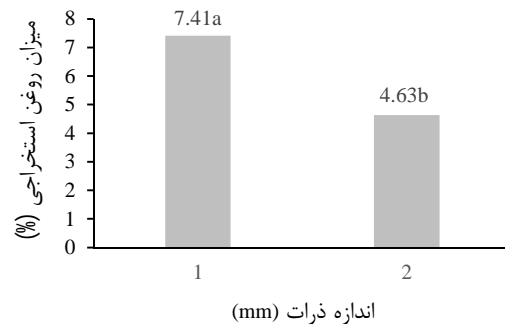
شکل ۳ تأثیر اندازه ذرات پودر هسته خرما بر میزان استخراج روغن از آن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل مشخص است، میزان استخراج روغن مربوط به اندازه ذرات یک میلی‌متر به‌طور معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد با اندازه ذرات دو میلی‌متر اختلاف دارد. می‌توان چنین بیان کرد که با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات هسته خرما از دو به یک میلی‌متر میزان روغن استخراج‌شده از آن افزایش می‌یابد؛ زیرا کاهش اندازه ذرات سبب می‌شود تا سطح تماس حلال با ذرات نمونه افزایش یابد و خروج روغن از ذرات به حلال بهتر انجام شود. (Ali *et al.*, 2015) نیز در بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان استخراج روغن از هسته خرما به این نتیجه رسیدند که کاهش اندازه ذرات نمونه موجب افزایش میزان استحصال روغن می‌شود. در پژوهشی مشخص شد که برای اندازه‌های کمتر از یک میلی‌متر به‌دلیل ایجاد گرمای زیاد روغن تخریب می‌شود (Kazemi & Abdolhoseini, 2012).



شکل ۴- اثر محتوای رطوبتی بر میزان استخراج روغن هسته خرما

اثر نوع حلال

در شکل ۵ تأثیر نوع حلال بر میزان روغن استخراج‌شده از پودر هسته خرما نشان داده شده است. همان‌گونه که از این شکل مشخص است، بیشترین مقدار میانگین روغن استخراج‌شده از هسته خرما توسط حلال دی‌اتیل‌اتر صورت گرفته که با مقدار میانگین روغن استخراج‌شده توسط حلال هگزان در یک کلاس قرار گرفته است و تفاوت معنی‌داری ندارند. کمترین مقدار میانگین روغن استخراجی مربوط به حلال تتراکلریدکربن است و به‌طور معنی‌داری با تأثیر حلال‌های هگزان و دی‌اتیل‌اتر در سطح ۱ درصد اختلاف دارد. از مقادیر به‌دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که حلال هگزان و دی‌اتیل‌اتر تأثیر برابری بر میزان استخراج روغن از هسته خرما دارد. (Kazemi & Abdolhoseini, 2012) به مطالعه تأثیر حلال‌های دی‌اتیل‌اتر، کلروفرم، پترولیوم‌اتر، هگزان نرمال و تتراکلرید کربن بر میزان استخراج روغن از چند واریته هسته خرما در رطوبت ثابت پرداختند و بیشترین میزان استخراج روغن را از هسته خرما واریته زاهدی توسط حلال دی‌اتیل‌اتر بیان کردند؛ اما تحلیلی در مورد معنی‌داری مقادیر گزارش شده ارائه نکردند.

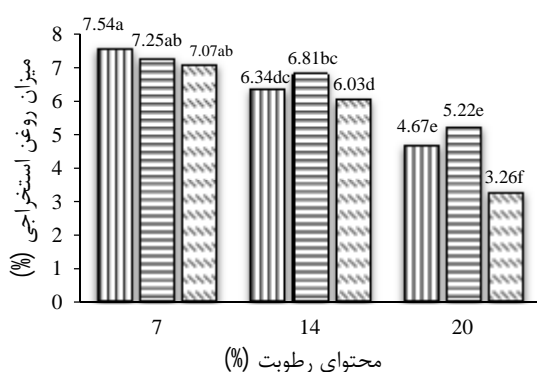


شکل ۳- اثر اندازه ذرات بر میزان استخراج روغن هسته خرما

اثر محتوای رطوبتی

تأثیر محتوای رطوبتی بر میزان روغن استخراج‌شده از پودر هسته خرما در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است، با افزایش مقدار محتوای رطوبتی بر مبنای تر از ۷ درصد به ۲۰ درصد، مقدار میانگین روغن استخراج‌شده از ۷/۲۹ درصد به ۴/۳۸ درصد به‌طور معنی‌داری در سطح ۱ درصد کاهش می‌یابد. این نتایج حاکی از این است که کاهش محتوای رطوبتی در هسته خرما منجر به افزایش روغن استخراجی از آن می‌شود. می‌توان چنین پنداشت که کاهش مولکول‌های آب درون ماده، خروج روغن از بافت ماده توسط حلال را

دارند. (Kazemi & Abdolhoseini, 2012) نیز به نتایج مشابهی دست یافته‌اند.



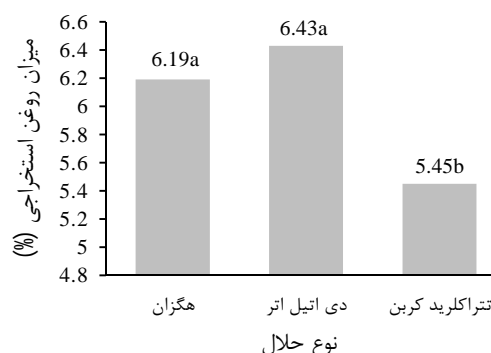
شکل ۶- تأثیر متقابل نوع حلال و محتوای رطوبتی بر میزان استخراج روغن

در شکل ۷ کروماتوگرام حاصل از روغن هسته خرما استخراج شده نشان داده شده است. نتیجه تجزیه اسیدهای چرب روغن هسته خرما استخراج شده که در جدول ۲ گزارش شده است، حاکی از این است که اولئیک اسید (۴۵/۵۴ درصد) اسید چرب غالب روغن هسته خرما است و پس از آن لوریک اسید (۱۹/۳۷ درصد) و میریستیک اسید (۱۱/۳۰ درصد) به ترتیب در رتبه دوم و سوم قرار دارند. نتیجه تجزیه اسید چرب روغن هسته خرما با نتایج پژوهشگران دیگر مطابقت داشت (Hojjati, 2008; Ataye-Salehi, 2011; Jamil *et al.*, 2016).

تیتراسیون روغن هسته خرما نشان داد که عدد اسیدی روغن و درصد اسید چرب آزاد موجود در روغن، به ترتیب $3.08 \text{ mg KOH/g Oil}$ و $1/51$ درصد است که این مقادیر با یافته‌های (Jamil *et al.*, 2016) مطابقت دارد.

نتایج بیودیزل تولیدشده

نتایج مربوط به درصد تبدیل بیودیزل برای تیمارهای مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. تأثیر فیزیکی فراصوت به امولسیون‌سازی بین واکنش‌دهنده‌های غیرمحلول (روغن و الکل) منجر می‌شود که با افزایش سطح مشترک بین این واکنش‌دهنده‌ها توسط میکروتوربولانس ایجاد شده در حین حفزه‌زایی، سینتیک واکنش افزایش می‌یابد.



شکل ۵- اثر نوع حلال بر میزان استخراج روغن هسته خرما

اثر متقابل محتوای رطوبتی و نوع حلال

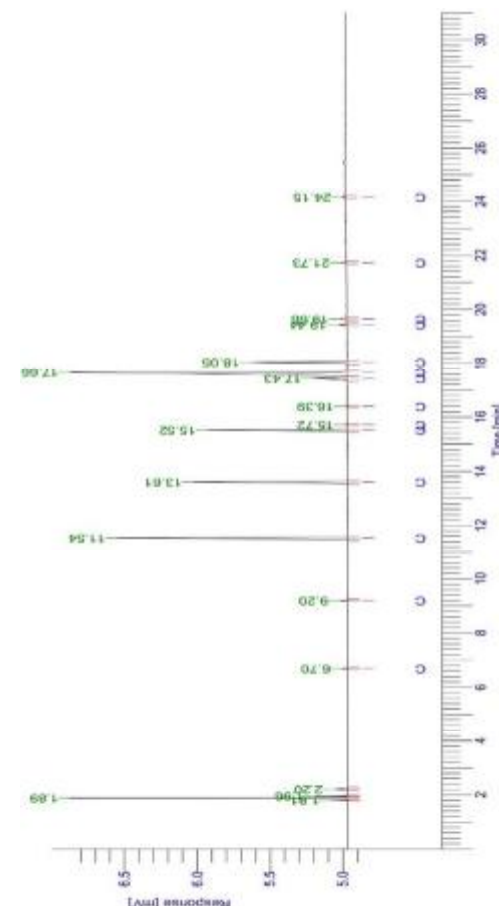
شکل ۶ اثر متقابل محتوای رطوبت و نوع حلال را بر میزان روغن استخراجی از هسته خرما نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، بیشترین میزان روغن استخراج شده مربوط به محتوای رطوبتی ۷ درصد و حلال هگزان است که با مقدار میانگین روغن استخراج شده در همین محتوای رطوبتی و حلال‌های تتراکلریدکربن و دی‌اتیل‌اتر اختلاف معنی‌داری ندارد. در سطوح محتوای رطوبتی ۱۴ و ۲۰ درصد بین میانگین‌های مربوط به حلال‌های هگزان و دی‌اتیل‌اتر تفاوت معنی‌داری مشاهده نمی‌شود؛ ولی از میانگین روغن استخراجی مربوط به حلال تتراکلرید کربن به‌طور معنی‌داری بیشتر است. بررسی این شکل همچنین نشان می‌دهد که برای تمام حلال‌های مورد استفاده بیشترین و کمترین میزان استخراج روغن مربوط به تیمارهای رطوبت ۷ و ۲۰ درصد است. با توجه به اینکه در محتوای رطوبتی ۷ درصد میزان رطوبت پودر هسته خرما کم است؛ لذا وجود آب موجود در پودر هسته خرما به حدی نیست که میزان حلالیت حلال‌های مورد استفاده (دی‌اتیل‌اتر، تتراکلرید کربن و هگزان) نقشی در میزان روغن استخراج شده داشته باشد؛ بنابراین مشاهده می‌شود که تفاوت معنی‌داری بین نوع حلال‌های مورد استفاده در مقدار روغن استخراج شده ندارد؛ اما در رطوبت‌های ۱۴ و ۲۰ درصد، وجود مولکول‌های آب بیشتر در پودر هسته خرما موجب می‌شود تا میزان انحلال‌پذیری در آب، در میزان روغن استخراج شده نقش داشته باشد. با توجه به انحلال‌پذیری کم حلال تتراکلرید کربن در آب، میزان روغن استخراج شده توسط این حلال به‌طور معنی‌داری کمتر از حلال‌های دی‌اتیل‌اتر است که انحلال‌پذیری خوبی در آب

از شکل ۸ مشخص است که با افزایش زمان انجام واکنش از ۶ به ۹ دقیقه در همه سطوح پالس ارتعاشی، درصد تبدیل بیودیزل کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان در این دانست که با اتمام متانول و دسترسی کمتر به آن، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون که یک فرآیند تعادلی است به سمتی پیش می‌رود که منجر به برگشت واکنش و کاهش بازده تبدیل بیودیزل می‌شود. همچنین از این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش پالس ارتعاشی تا ۶۰ درصد، بازده تولید بیودیزل افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر پالس ارتعاشی از این مقدار، منجر به کاهش در میزان بازده تبدیل بیودیزل می‌شود. علت افزایش بازده تبدیل بیودیزل را می‌توان به دلیل افزایش مدت زمان تحت تابش بودن مخلوط در زمان ثابت بیان کرد. - Martinez and Guerra and Gude (2016) نیز در بررسی اثر پالس ارتعاشی روی بازده تبدیل بیودیزل، بیشترین بازده تبدیل بیودیزل را در پالس ارتعاشی ۷۸ درصد گزارش کردند. این پژوهشگران روند کاهشی را برای بازده تبدیل بیودیزل برای پالس‌های ارتعاشی ۸۱ و ۹۰ درصد گزارش کردند. (Kumar et al. (2014) نیز با مقایسه اثر پالس‌های ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ ثانیه در دامنه ارتعاشی ثابت ۶۰ درصد و زمان انجام واکنش ۷ دقیقه بر روی درصد تبدیل، روند کاهشی را برای درصد تبدیل به ازای پالس‌های ۰/۵ و ۰/۷ ثانیه گزارش کرده و به این نتیجه رسیدند که پس از پالس ۰/۳ ثانیه تغییر معنی‌داری در درصد تبدیل بیودیزل دیده نمی‌شود و علت این امر را کاهش زمان مواجهه دو سطح به واسطه امولسیون‌سازی اعلام کردند.

در شکل ۸ بیشینه میزان درصد تبدیل در شرایط دامنه ارتعاشی ۶۰ درصد، پالس ارتعاشی ۰/۶ و مدت زمان انجام واکنش ۶ دقیقه مشاهده می‌شود. کروماتوگرام مربوط به بیودیزل تولید شده از روغن هسته خرما به کمک فراصوت برای این تیمار وضعیت در شکل ۹ آورده شده است. این شکل نشان‌دهنده محتوای متیل استر نمونه تولید شده است. درصد تبدیل بیودیزل تولید شده بدون انجام آب‌شویی ۸۸/۱ درصد بود.

ویژگی‌های سوختی بیودیزل تولید شده

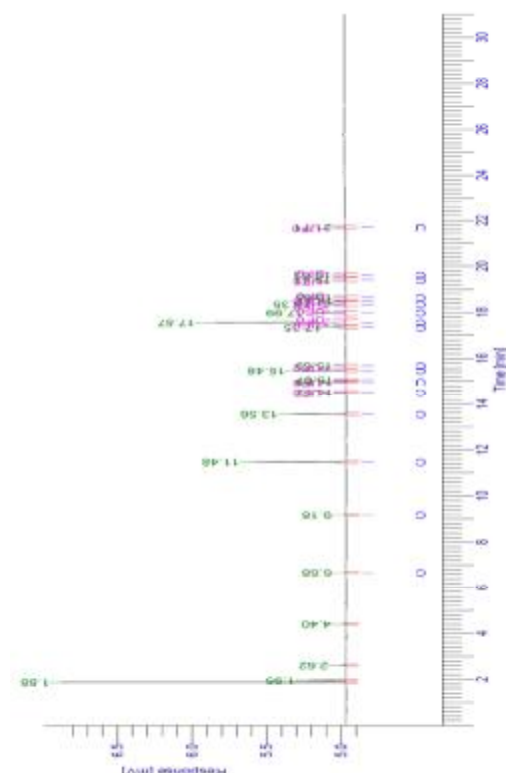
نتایج حاصل از اندازه‌گیری و محاسبه برخی از ویژگی‌های سوختی بیودیزل تولید شده (پس از انجام آب‌شویی) در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج نشان داد که ویژگی‌های



شکل ۷- کروماتوگرام مربوط به روغن هسته خرماى وارینه مضافتی

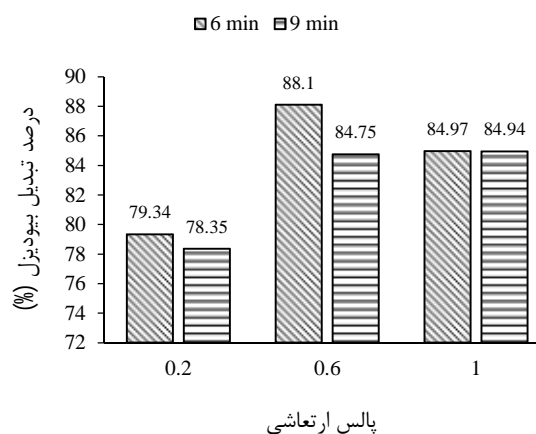
جدول ۲- اسیدهای چرب موجود در روغن هسته خرماى وارینه مضافتی

اسید چرب	نسبت اجزای سازنده (درصد wt)
Caprylic acid (C8:0)	۰/۲۷
Capric acid (C10:0)	۰/۳۸
Lauric acid (C12:0)	۱۹/۳۷
Myristic acid (C14:0)	۱۱/۳۰
Palmitic acid (C16:0)	۱۰/۴۲
Palmitoleic acid (C16:1)	۰/۰۶
Margaric acid (C17:0)	۰/۰۷
Stearic acid (C18:0)	۳/۵۱
Oleic acid (C18:1)	۴۵/۵۴
Linoleic acid (C18:2)	۷/۴۹
Arachidic acid (C20:0)	۰/۵۸
Gondoic acid (C20:1)	۰/۴۰
Behenic acid (C22:0)	۰/۳۹
Brassic acid (C22:2)	۰/۲۲



شکل ۹- کروماتوگرام حاصل از بیودیزل تولیدشده با استفاده از فراصوت

سوختی اندازه‌گیری و محاسبه‌شده در این پژوهش با هر دو استاندارد سوختی ASTM D 6751 و EN 14214 مطابقت دارند.



شکل ۸- اثر پالس ارتعاشی و زمان بر روی درصد تبدیل بیودیزل

جدول ۳- نتایج اندازه‌گیری و محاسبه برخی از ویژگی‌های سوختی مهم بیودیزل تولیدشده به‌همراه حدود مجاز

اندازه‌گیری شده	EN 14214	ASTM D 6751	خصوصیت
۱۲۸	حداقل ۱۲۰	حداقل ۹۳	نقطه اشتعال (°C)
۸۶۱	۸۶۰-۹۰۰	--	جرم حجمی در ۱۵ °C (Kg/m ³)
۳/۸۵	۳/۵-۵	۱/۹-۶	گرانروی سینماتیک در ۴۰ °C (mm ² /s)
۰/۰۰۴	حداکثر ۰/۰۲	حداکثر ۰/۰۲	خاکستر سولفاته (wt. درصد)
+۶	--	--	نقطه ابری شدن (°C)
-۳	--	--	نقطه ریزش (°C)
۵۸/۴۴	حداقل ۵۱	حداقل ۴۷	عدد ستان
۰/۰۹	حداکثر ۰/۳	حداکثر ۰/۰۵	کربن باقی‌مانده (در ۱۰ درصد تقطیر) (wt. درصد)
۰/۱۶	حداکثر ۰/۵	حداکثر ۰/۵	عدد اسیدی (mg KOH/g)
۳۸/۹۵	--	--	ارزش حرارتی بالا (MJ/Kg)
۵۵/۲۴	--	حداکثر ۱۲۰	عدد یدی (g iodine/100 g)

نتیجه‌گیری

۳- با افزایش محتوای رطوبتی میزان استخراج روغن به‌طور معنی‌داری کاهش یافت؛ به‌گونه‌ای که بیشترین درصد استخراج روغن مربوط به محتوای رطوبتی ۷ درصد بود.
 ۴- میزان استخراج روغن با استفاده از حلال تتراکلرید کربن به‌طور معنی‌داری کمتر از میزان روغن استخراج‌شده با حلال‌های هگزان و دی‌اتیل‌تر بود.
 ۵- خواص سوختی بیودیزل تولیدشده از روغن هسته خرما مضافتی با در محدوده‌های مشخص‌شده توسط

۱- نتایج حاصل از تجزیه اسیدهای چرب روغن هسته خرما واریته مضافتی نشان داد که اولئیک اسید (۴۵/۵۴ درصد)، اسید چرب غالب روغن هسته خرما است و پس از آن لوریک اسید (۱۹/۳۷ درصد) و میریستیک اسید (۱۱/۳۰ درصد) به ترتیب در رتبه‌های دوم و سوم قرار دارند.
 ۲- میزان استخراج روغن در اندازه ذرات یک میلی‌متر به‌طور معنی‌داری بیشتر از اندازه ذرات دو میلی‌متر بود.

- applications of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds and seed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(6): 595-597.
8. FAO. 2014. Statistical database. (<http://faostat.fao.org>).
 9. Garnayak, D. K. Pradhan, R. C. Naik, S. N. and Bhatnagar, N. 2008. Moisture-dependent physical properties of jatropha seed (*Jatropha curcas* L.). *Industrial crops and products*, 27(1): 123-129.
 10. Georgogianni, K. G. Kontominas, M. G. Pomonis, P. J. Avlonitis, D. and Gergis, V. 2008. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel processing technology*, 89(5): 503-509.
 11. Ghobadian, B and Khatamifar, M. 2005. Biodiesel Fuel Production Using Transesterification of Waste Vegetable Oils. *Proceedings of the 4th International Conference on Internal Combustion Engines*. 16-18 November, Tehran, Iran. 191 p.
 12. Hanh, H. D. Dong, N. T. Okitsu, K. Nishimura, R. and Maeda, Y. 2009. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*, 34(3): 766-768.
 13. Hashempoor, M. 1999. *Treasures of Palm Date*. Agricultural Education Publisher, Karaj, Iran.
 14. Hassan-Beygi, S. R. Ghaebi S. M. and Arabhosseini, A. 2009. Some physico-mechanical properties of apricot fruit, pit and kernel of Ordubad variety. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, Vol XI, Manuscript 1459.
 15. Hojjati, M. 2008. Oil characteristics and fatty acid content of seeds from three date palm (*Phoenix Dactylifera* L.) Cultivars in Khuzestan. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 5(1): 69-74 (In Farsi).
 16. Jamil, F. Ala'a, H. Al-Haj, L. Al-Hinai, M.A. Hellier, P. and Rashid, U. 2016. Optimization of oil extraction from waste "Date pits" for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 117: 264-272.
 17. Ji, J. Wang, J. Li, Y. Yu, Y. and Xu, Z. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, 44: e411-e414.
 18. Kazemi, M. and Abdolhoseini, S. 2012. Optimization of Oil Extraction from Date Seed in Laboratory Scale and Pilot Plant. *Journal of Applied Researches in Chemistry*, 6(3): 25-30 (In Farsi).
- استانداردهای EN 14214 و ASTM D 6751 بود.
- ۶- باتوجه به ظرفیت بالای کشور در تولید خرما و مطابقت خواص بیودیزل تولیدشده با مقادیر استانداردهای بین‌المللی بیودیزل، از هسته خرما که جزء ضایعات بخش کشاورزی است، می‌توان به عنوان یک ماده اولیه در تولید بیودیزل استفاده کرد.

سپاس‌گزاری

بدین‌وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تهران و مرکز تحقیقات انرژی‌های تجدیدپذیر دانشگاه تربیت مدرس به خاطر فراهم کردن امکانات لازم برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند. همچنین از آقایان دکتر محمدحسین کیانمهر و مهندس ابراهیم فیاضی به خاطر همکاری در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

منابع

1. Adejumo, B. A. Inaede, S. G. and Adamu, T. S. 2013. Effect of moisture content on the yield and characteristics of oil from moringa oleifera seeds. *Academic Research International*, 4(4): 160-170.
2. Akbari, M. Razavizadeh, R. Mohebbi, G. H. and Barmak, A. 2012. Oil characteristics and fatty acid profile of seeds from three varieties of date palm (*Phoenix dactylifera*) cultivars in Bushehr-Iran. *African Journal of Biotechnology*, 11(57): 12088-12093.
3. Ali, M. A. Al-Hattab, T. A. and Al-Hydary, I.A. 2015. Extraction of Date Palm Seed Oil (*Phoenix Dactylifera*) by Soxhlet Apparatus. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 8(3): 261-271.
4. Al-Shahib, W. and Marshall, R. J. 2003. Fatty acid content of the seeds from 14 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. *International journal of food science & technology*, 38(6): 709-712.
5. Ataye-Salehi, E. Hadad-Khodaparast, M. H. Lame, S. H. Habibi Najafi, M. B. and Fatemi S. H. 2011. Determination of chemical composition fatty acids profile of date seed. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 7(4): 85-90 (In Farsi).
6. Besbes, S. Blecker, C. Deroanne, C. Lognay, G. Drira, N. E. and Attia, H. 2004. Quality characteristics and oxidative stability of date seed oil during storage. *Food science and technology international*, 10(5): 333-338.
7. Devshony S., Eteshola E. and Shani, A. 1992. Characteristics and some potential

19. Knothe, G. Van Gerpen, J. H. and Krahl, J. 2005. The biodiesel handbook, Amer Oil Chemists Society.
20. Kumar, G. Kumar, D. and Johari, R. 2014. Time reducing process for biofuel production from non edible oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(5): 1618-1623.
21. Ma, F. and Hanna, M. A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1): 1-15.
22. Martinez-Guerra, E. and Gude, V. G. 2016. Determining optimum pulse mode for ultrasound enhanced biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35: 14-19.
23. Mason, T. J. 1999. *Sonochemistry*, Oxford University Press. New York.
24. Mason, T. J. and Lorimer, J. P. 2002. Introduction to applied ultrasonics. *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, pp: 1-24.
25. Metcalfe, L. D. Schmitz, A. A. and Pelka, J. R. 1966. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Analytical chemistry*, 38(3): pp.514-515.
26. Mostafaei, B. 2012. The effect of ultrasound parameters on continuous production of biodiesel. Ph.D. Thesis, Tarbiat Modarres University (In Farsi).
27. Saberi-Moghadam, M. Hassan-Beygi, S. R. and Aboonajmi, M. 2015. Moisture dependent physical and mechanical properties of Mazafati date pit. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal*, 17(2): 228-242.
28. Stavarache, C. Vinatoru, M. and Maeda, Y. 2007. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonic Sonochemistry*, 14(3): 380-386.
29. Van Gerpen, J. Shanks, B. Pruszko, R. Clements, D. and Knothe, G. 2004. *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden.