

دراسة حركية الاستخلاص المحفز بالأمواف فوق الصوتية للمركبات الفعالة من أوراق إكليل الجبل

طالبة الدكتوراه: م. إيمان المنصور

قسم الهندسة الكيميائية - كلية الهندسة الكيميائية والبترولية - جامعة البعث

الدكتور المشرف: حسين الجوهرى

الملخص:

يعد الاستخلاص المحفز بالأمواف فوق الصوتية من أهم طرق الاستخلاص الحديثة، والذي أثبت فعاليته في كثير من الأبحاث، قمنا في هذا البحث بدراسة تأثير مجموعة من العوامل على كل من نسبة و انتقائية استخلاص بعض المركبات الفعالة من أوراق إكليل الجبل وذلك باستخدام الحمام المائي بالأمواف فوق الصوتية بهدف تحديد شروط الاستخلاص الأفضل. كما تمت دراسة حركية الاستخلاص بتطبيق ثلاث نماذج حركية وهي: نموذج Elovich (Elovich's model)، نموذج قانون الطاقة (Power law model)، ونموذج المرتبة الأولى (First order model). وذلك من اجل تحديد بعض الثوابت الهامة والتي تمكننا من فهم عملية الاستخلاص وتحديد مدى إمكانية تطبيقها صناعياً.

الكلمات المفتاحية: إكليل الجبل، الأمواف فوق الصوتية، الحركية.

A Study of assisted Ultrasonic Extraction kinetics of Bioactive compounds from Rosemary

Abstract:

Ultrasound assisted extraction is one of the most important modern extraction method, which has proven its effectiveness in many studies.

In this research, we studied a number of factors affecting each of the yield and selective extraction of some bioactive compounds from Rosemary using an ultrasonic bath, in order to determine the best extraction conditions.

The kinetics of extraction was also studied applying three kinetic models:

1- First order model 2- Power law model 3- Elovich's model. This is in order to define some important constants which enable us to understand the process of extraction and determine the extent to which it can be applied industrially.

Key Ward: Rosemary, Ultrasound, Kinetic.

المقدمة:

لعمليات الاستخلاص تطبيقات مهمة في مجال الصناعة، حيث يستخدم الاستخلاص في مجال الصناعات النفطية، أيضاً في مجال الصناعات الغذائية يستخدم الاستخلاص في مجال واسع من تطبيقات الصناعات الكيماوية والغذائية وذلك في تنقية الزيوت النباتية والحصول على الزيوت المتبقية في مخلفات عصر الزيتون واستخلاص الحموض الدسمة، وله أيضاً تطبيقات مهمة في المجال الطبي والصيدلاني ومعالجة المياه لإزالة المركبات العالية التركيز أو تخفيض تركيزها قبل البدء بالمعالجة البيولوجية، واستخلاص المركبات الفعالة من النباتات الطبية و التي تلعب منذ القدم دوراً هاماً في الغذاء والدواء، وإن غابت المعالجة بالنباتات الطبية فترة من الزمن بسبب الأدوية المحضرة صناعياً، إلا أنها تعود اليوم لتحقيق مكانة هامة في عالم الطب بعد ان أصبحت المعالجة بالنباتات الطبية قائمة على أسس علمية، وقد حظيت طرق الاستخلاص التقليدية بالكثير من الابحاث التي تناولت تحديد أهم العوامل المؤثرة على مردود وانتقائية عملية الاستخلاص بهدف تحديد شروط الاستخلاص المثلى، كما تمت دراسة حركية الاستخلاص من أجل توصيف عملية الاستخلاص و تحديد مدى إمكانية تطبيقها صناعياً [2,1]. اما بالنسبة لطرق الاستخلاص الحديثة فلا تزال دراسة حركية عمليات الاستخلاص الحديثة محدودة و غير كافية لتوصيف العمليات بشكل دقيق.

إكليل الجبل (Rosemary)

استعمل إكليل الجبل منذ زمن بعيد، فقد كان الإغريق والرومان يضعون أوراق وأزهار النبات على ملابسهم للتزين به في المناسبات، كما انه كان يزرع في حدائق الملوك بوصفه نباتاً عطرياً، استعمل أيضاً في المجال الطبي بوصفه منشطاً للذاكرة وقد اكتشفت الفعالية المضادة للأكسدة لنبات إكليل الجبل في عام 1950، اما حامض الروزمارينيك فقد تم عزله من قبل العالمين Scarbate و Oriente عام 1960 من المستخلص المائي لنبات إكليل الجبل، وبدأ استعمال هذا النبات كمضاد للأكسدة منذ ذلك الحين فقد وجد أنه يحتوي على العديد من الحموض الفينولية (Phenolicacids)

"أهمها الكارنوسول (Carnosol) وحمض الكارنوسيك (Carnosic) وحمض الروزمارينيك (Rosmarinic acid) ومشتقات حمض السيناميك (Cenamic acid) و الفلافونيدات (Flafonoids) , بالإضافة إلى أنواع من الزيوت الطيارة, كما أنه يحتوي مركبات تمنع تلف خلايا الدماغ وهو منعش ومقوي لجريان الدم, كما أنّ أوراقه المجففة لها مفعول مهدئ, مدر للبول, مضاد للتقلص, مطهر, ويستخدم في صناعة العطور. [4,3]

الخصائص العلاجية:

إنّ وجود الزيت الطيار بتركيبته المختلفة يجعل منه مزيلاً للاحتقان لاحتوائه على السينيول, كما انه يحوي عدداً كبيراً من مركبات الفلافونويد وفينولات ثنائي التربين والتي تعطيه خصائص خفض درجة الحرارة ومسكن للألم ومضاد التهاب وواق من أمراض القلب والأوعية الدموية.

يعزى النشاط المضاد للأكسدة لنبات إكليل الجبل لوجود الفلافونويد والكارنوزول والروزمانول وحمض الكارنوزيك والروزمارينيك والتي تعتبر جميعها مضادات أكسدة فعالة جداً ولها دور هام في كسح الجذور الحرة وبالتالي مقاومة الأمراض التي تؤدي إلى تدهور الخلايا مثل الزهايمر والأمراض السرطانية.

درس Hua. Ebrahim.2013 الفعالية البيولوجية للمستخلص الميثانولي لأوراق إكليل الجبل والفعالية ضد الأكسدة, وبينت الدراسة أن للمستخلص الايتانولي لإكليل الجبل فعالية تثبيط عالية على معظم المجموعات البكتيرية البوائية كالإيشيرشا كولي والمكورات الذهبية والتي تعتبر مصدر العدوى الرئيسي في المشافي, كما أكدت الدراسة امتلاك المستخلص فعالية مضادة للأكسدة مما يعني إمكانية استعمال المستخلص الميثانولي في حماية الأغذية من الأكسدة لزيادة عمر تخزينها. [5]

درست Kedran Hana.2018 تأثير المذيب في استخلاص المركبات الفينولية من نبات إكليل الجبل، وتوصلت من خلال الدراسة إلى أن أكبر قيمة للمركبات الفينولية المستخلصة كانت عند نسبة مذيب % (70\30) (ماء\إيثانول) وثبت بعدها عند النسب (80\20)، (90\10)، (100\0)، وقدرت كمية الفينولات ب 67.73 mg/g (مغ حمض غاليك مكافئ\غ من وزن النبتة الجافة). [6]

الأمواج فوق الصوتية:

الأمواج فوق الصوتية هي امواج ميكانيكية (تحتاج إلى وسط مادي للانتقال عبره)، اهتزازية تقدمية (تنتقل الطاقة من مكان إلى آخر دون نقل الجزيئات في الوسط)، طولية (تنتقل في نفس اتجاه سير الموجة)، ذات تردد يفوق 20kHz. [7].
تقسم مجالات التردد الصوتي إلى:

- **المجال تحت السمعي infrasound**: يتراوح تردد الأمواج ما بين (-2Hz- 20KHz).
- **المجال السمعي Acoustic**: تردد الأمواج ما بين (20Hz-20KHz)، وهو المجال الذي يتمكن عنده البشر من سماع الصوت.
- **المجال فوق السمعي Ultrasonic**: تردد الأمواج يتراوح ما بين (-20KHz- 20MHz)، وهو اعلى من المجال السمعي.

ويقسم مجال التردد فوق الصوتي إلى:

- **الأمواج فوق الصوتية العالية التردد**: وتشمل الموجات فوق الصوتية المنخفضة السعة، والسعة هي ذروة إزاحة التذبذب للموجة الصوتية، وتتعلق بالتأثير

الفيزيائي للوسط، ويتراوح تردد هذه الأمواج ما بين 2-10 MHz، وغالباً ما يستخدم هذا المجال في التصوير الطبي والتحليل الكيميائية وفي التشخيص والطب العلاجي.

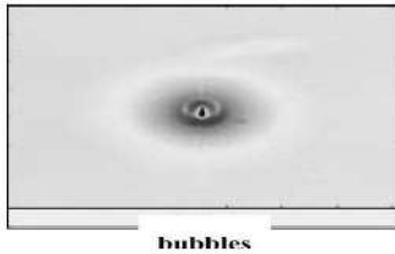
- الأمواج فوق الصوتية المنخفضة التردد: ويكون تردد الأمواج ما بين 20-100 KHz، وضمن هذا المجال يمكن أن تتولد طاقة صوتية عالية، وتظهر الكهوف أو التجاويف في السوائل، وتستخدم في التنظيف، لحام المعادن، تثبيط الخلايا، الاستحلاب، والبلورة. [7]

تأثير الأمواج فوق الصوتية:

أثبتت الدراسات أن تأثير الأمواج فوق الصوتية يكون بثلاثة عوامل: التكهف، زيادة انتقال الكتلة، والعامل الحراري.

التكهف (Cavitation):

التكهف أو التجويف هو ظاهرة فيزيائية تحدث نتيجة انخفاض مفاجئ في الضغط داخل السائل مما يولد فقاعات أو تجاويف .



الشكل (1) تشكل الفقاعات بتأثير الأمواج فوق الصوتية

يخلق التجويف طاقة ودرجات حرارة وضغوط محلية قوية لفترة قصيرة من الزمن ويعقب ذلك عودة فورية إلى الضغط الأصلي، مما يؤدي إلى انهيار تلك التجاويف و إطلاق الطاقة التي يتم نقلها بعد ذلك إلى الوسط. يؤدي الانهيار التكهفي إلى شروط حدية منتجاً إصداراً ضوئياً ودرجات حرارة موضعية عالية حتى 5000k تقريباً وضغوطاً حتى 180MPa تقريباً.

زيادة انتقال الكتلة: increase mass transmission

يزداد انتقال الكتلة ومعدل التفاعل عند تطبيق الأمواج فوق الصوتية المنخفضة الشدة، حيث يسمح التدفق الدقيق (micro streaming) للفقاعات داخل السائل للمواد بالتدفق إلى الخلية فيزيد من معدل التفاعل، كما تزيد الأمواج فوق الصوتية من انتقال الكتلة عبر الأغشية البيولوجية والاصطناعية.

العامل الحراري: Thermal coefficient

ترتفع درجة حرارة الوسط نتيجة المعاملة بالأمواج فوق الصوتية، إذ يمتص الوسط الطاقة الناتجة عن انتشار الأمواج فوق الصوتية فيه، هذه الظاهرة يمكن أن تشكل عاملاً مهماً في الكثير من التطبيقات [8]

درست إيمان اسماعيل 2010 تأثير طريقة الاستخلاص على نسبة المواد الفعالة المستخلصة من الكركم وعلى فعالية تثبيط البكتريا، حيث استخدمت طريقة الاستخلاص بالنقع في الكحول لمدة 20 min، والاستخلاص المدعم بالأمواج فوق الصوتية باستخدام الحمام المائي ولمدة 15 min، وقد أظهرت الدراسة تفوق طريقة الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية من حيث نسبة المواد الفعالة المستخلصة ومن حيث فعالية التثبيط. [9]

درس Mohamed et al. 2021 شروط الاستخلاص المثلى باستخدام الأمواج فوق الصوتية والاستخلاص بهاز سوكسيليه لاستخلاص مبيد الدايثوات من التربة الزراعية، واستخدم الباحثون مزائج مختلفة من المذيبات (نظامي الهكسان - اسيتون، ماء مقطر -

ميتانول، ماء مقطر)، ووضحت الدراسة أن الاستخلاص المحفز بالأمواف فوق الصوتية أعطى فعالية أكبر من الاستخلاص بطريقة سوكسيلييه. [10]

قام So et al. 2013 بدراسة استخلاص المركبات الفينولية من نبات *Eoklcnia cava* وهي من أنواع الأعشاب البحرية، تم الاستخلاص بعدة طرق (النقع بالماء البارد، النقع بالماء الحار، النقع بالايثانول، والاستخلاص المدعم بالأمواف فوق الصوتية)، وأكدت الدراسة ان الاستخلاص المدعم بالأمواف فوق الصوتية أعطى كفاءة استخلاص اعلى من حيث محتوى المستخلص من البوليفينولات، حيث وصلت نسبة البوليفينولات إلى 142.80 mg/g، بينما كانت نسبتها في مستخلص الماء الحار 10.03 mg/g [11]

الدراسة الحركية:

اعتماداً على نتائج الدراسات السابقة، وجد أن النماذج الأكثر ملاءمة لنمذجة حركية استخلاص صلب- سائل تحت شروط الاستخلاص التقليدية و الحديثة هي النماذج التالية:

a. نموذج تفاعل Spiro:

والذي يعتمد تطبيق علاقة سرعة تفاعل من المرتبة الأولى:

$$\ln(C_s / (C_s - C_t)) = K.t + \alpha$$

حيث C_s التركيز التوازني للمادة المستخلصة (g/L)، C_t التركيز عند الزمن t، k ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى min^{-1} ، α ثابت التكامل. [12,13]

يمكن حساب طاقة التنشيط بعد ذلك من علاقة أرينيوس:

$$K = K_0 e^{\frac{-E}{R.T}} \Rightarrow \ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R.T}$$

حيث: K ثابت سرعة التفاعل min^{-1} ، K_0 ثابت أرينيوس min^{-1} ، E طاقة التنشيط

J/mol، T درجة الحرارة K، R ثابت الغازات العام J/mol.K. [5]

b. قانون فيك الثاني في الانتشار Fick's second law of diffusion:

والذي يعتمد تطبيق العلاقة:

$$\ln \frac{M_{\infty}}{M_{\infty} - M_t} = \ln \frac{\pi^2}{6} + \frac{D\pi^2 t}{R^2}$$

حيث: M_{∞} الكمية العظمى التي يمكن استخلاصها (mg/g), M_t الكمية المستخلصة

عند الزمن t , R نصف قطر الحبيبة الصلبة m , D ثابت الانتشار cm^2/s [14].

c. نموذج Elovich:

و يعبر عنه بالعلاقة: $q = E_0 + E_1 \cdot \ln t$

E_0, E_1 ثوابت Elovich model

درس kitanovic et al حركية استخلاص الراتنجات من الاجزاء الهوائية

لعشبة القديس يوحنا بتطبيق النماذج التالية: Parabolic diffusion, Hyperpolc

diffusion, Weibull's and Elovich وتم توصيف عملية الاستخلاص وفقاً لهذه

النماذج. [15]

درس Parinaz et al (2021) استخلاص البوليفينولات من التفاح باستخدام

أنواع مختلفة من المذيبات وعند درجات حرارة وازمنة مختلفة, وطبق نموذجي سرعة

التفاعل من المرتبة الأولى والثانية (First order and second order reaction)

(model) وحدد من خلال الدراسة ثوابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط لأجل كل نوع من

المذيبات المستخدمة. [16]

هدف البحث: Research objective

تحديد شروط الاستخلاص التي تمكننا من الحصول على أفضل قيمة

للاستخلاص من حيث نسبة الاستخلاص وانتقائية الاستخلاص وذلك باستخدام الحمام

المائي بالأمواف فوق الصوتية. ومن ثم دراسة حركية الاستخلاص بهدف تحديد اهم

الثوابت الفيزيائية ومعرفة مدى إمكانية تطبيق العملية صناعياً.

خطة البحث: Research plan

- 1- تحضير المواد الأولية والمتمثلة بأوراق إكليل الجبل والمذيبات اللازمة وبعض الأجهزة والمواد والكواشف الكيميائية.
- 2- دراسة تأثير نوع و تركيز المذيب على نسبة الاستخلاص.
- 3- دراسة تأثير درجة الحرارة والزمن على نسبة الاستخلاص
- 4- تحديد نسبة المركبات الفينولية الكلية المستخلصة عند شروط الاستخلاص التي تم تحديدها.
- 5- دراسة حركية الاستخلاص.

الأجهزة المستخدمة:

- 1- الحمام المائي بالأمواف فوق الصوتية, تردد 40kHz, أبعاد الحمام المائي 500X300X150 mm, السعة الداخلية 15L, مزود بمؤقت زمني 1-30 min, يعمل بالتيار الكهربائي 220V, 50Hz, صيني الصنع موديل PS-80A.
- 2- مجفف, مجال الحرارة حتى 300 C°.
- 3- ميزان الكتروني حساس مخبري بدقة قياس 0.0001g يعمل بتيار كهربائي 100-240v, 50Hz, أوربي المصدر.
- 4- المبخر الدوار.
- 5- سبكتروفوتومتر.

الجزء العملي: Practical part

- تم جمع أوراق إكليل الجبل في نهاية شهر أيلول, وتم تنظيفها من الغبار والشوائب وذلك بغسلها بتيار مائي مستمر, جففت بعد ذلك في الظل في مكان جيد التهوية لمدة سبعة أيام ومن ثم تم طحنها في مطحنة كهربائية.
- تم استخدام خمسة مذيبات مختلفة القطبية وهي: نظامي الهكسان, الايتري النفطي, دي كلوروالايتان, الايتانول, والماء المقطر. حيث تم وزن 5g من الورق المطحون لأجل كل عينة, أضيف لكل عينة 50ml من المذيب

المستخدم، وضعت العينات في الحمام المائي بالأمواج فوق الصوتية عند درجة الحرارة 40°C ولمدة 20min. رشحت بعد ذلك العينات وتم تبخير المذيب باستخدام المبخر الدوار لمدة 20min عند درجة الحرارة 40°C حتى الحصول على سائل كثيف، وضعت الخلاصة في مجفف عند درجة الحرارة 40°C حتى ثبات الوزن وتم وزن العينات.

- تم حساب نسبة الاستخلاص لكل عينة بتطبيق المعادلة:

$$q = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

حيث: q نسبة الاستخلاص %، m_f الوزن بعد الاستخلاص والتجفيف، m_i وزن الأوراق الجافة ويساوي 5g.

- بناءً على نتائج هذه المرحلة تم اختيار أفضل المذيبات و تم اختيار عدة تراكيز لكل مذيب من اجل تحديد التركيز الأفضل، كررت عملية الاستخلاص والترشيح والتجفيف وتم حساب نسبة الاستخلاص.
- بعد تحديد نوع وتركيز المذيب الأفضل تم تحديد درجة حرارة الاستخلاص الأفضل والتي تعطي اعلى نسبة استخلاص حيث تم اختبار درجات الحرارة (20, 30, 40)°C.
- تم اختبار أربع ازمنة استخلاص من اجل تحديد زمن الاستخلاص الأفضل وهي: (10, 20, 30, 40) min

تمت دراسة الحركية بتطبيق نموذجين من نماذج الحركية هما:

a. نموذج تفاعل Spiro

b. نموذج Elovich's model

c. نموذج قانون الطاقة Power low model :

$$q = B.t^n$$

والذي يعتمد تطبيق المعادلة:

والتمثيل الخطي لها يكون على الشكل: $\ln q = \ln B + n \cdot \ln t$

حيث: B ثابت قانون الطاقة ، n أس الانتشار وقيمته أقل من 1.

تمّ رسم القيم التجريبية وفقاً للعلاقات السابقة لمعرفة مدى مطابقة النماذج المقترحة مع القيم التجريبية، لأجل معرفة أكثر النماذج ملائمةً لعملية الاستخلاص، كما تم تحديد كل من معامل الارتباط "من المنحنيات البيانية"، الجذر التربيعي النسبي RSM، والانحراف النسبي المطلق AARE من العلاقات التالية:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2} \quad [1]$$

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \times 100 \quad [2]$$

حيث: q_{exp} نسبة الاستخلاص التجريبية، q_{cal} نسبة الاستخلاص الحسابية، N عدد التجارب. [17]

تمت دراسة الحركية لكل من المستخلصين الكحولي والمائي، وعند درجات حرارة $20-30-40$ C°، و لأجل أزمنة استخلاص 10-20-30-40-50 min، حيث تم حساب الثوابت المتعلقة بالمعادلات الرياضية الخاصة بالنموذجين المقترحين. **النتائج والمناقشة:**

يبين الجدول (1) نتائج حساب نسبة الاستخلاص وفقاً لنوع و تركيز المذيب المستخدم، يتضح من خلال النتائج المدرجة في الجدول أن المذيبات ذات القطبية المتوسطة والعالية أعطت نسبة استخلاص أعلى وهي دي كلوروالايتان والايثانول والماء المقطر، وهذا يدل على أن المركبات الفعالة في أوراق إكليل الجبل هي مركبات ذات صفة قطبية.

أعطى الايثانول أعلى نسبة استخلاص، يليه الماء المقطر، ثم دي كلوروالايتان. هذا بالنسبة لنوع و تركيز المذيب، اما بالنسبة لدرجة الحرارة والزمن، فأثبتت النتائج ان اعلى نسبة استخلاص كانت عند درجة الحرارة 40 C° والزمن 40 min، وهذا موضح في الجداول (2)(3) حيث يتضح من النتائج زيادة نسبة الاستخلاص بازدياد درجة

الحرارة ويمكن تفسير ذلك بأن معامل الانتشار يزداد بازدياد درجة الحرارة وفق علاقة

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{ارينيوس:}$$

حيث: D معامل الانتشار cm^2/sec , D_0 معامل الانتشار عند الشروط الحدية cm^2/sec , E طاقة التنشيط J/mol , T درجة الحرارة K , R ثابت الغاز العام J/mol.K

دراسة الحركية:

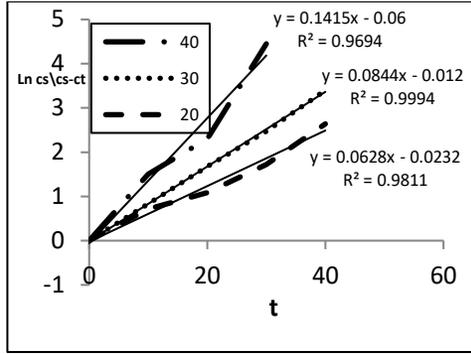
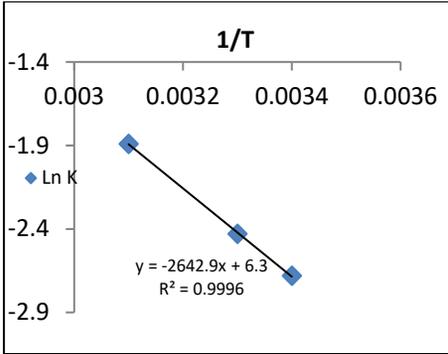
تبين الجداول (4)(5) (6) نتائج تطبيق كلٍ من نموذج التفاعل من المرتبة الأولى order model First ونموذج قانون الطاقة Power law model ونموذج Elovich على كل من المستخلصين الكحولي والمائي، و قيم الثوابت الخاصة بكل نموذج، تم تحديد معاملات الارتباط والثوابت الخاصة بكل نموذج من الأشكال (2-3-4-5) للمستخلص الكحولي و(-6-7-8-9) للمستخلص المائي، يتضح من النتائج ان نموذج التفاعل من المرتبة الأولى كان ملائماً لكلا المستخلصين بمعامل ارتباط اعلى من 0.96 وقد تم حساب كل من ثابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط لكل عملية استخلاص، وتبين النتائج زيادة قيمة ثابت سرعة التفاعل مع زيادة درجة الحرارة، وهذا يتفق مع علاقة ارينيوس. بالنسبة لنموذج قانون الطاقة، تبين النتائج ان النموذج كان مطابقاً لكلا المستخلصين بمعاملات ارتباط تتراوح ما بين 0.93-0.99 باستثناء المستخلص المائي عند درجة الحرارة 40°C حيث معامل الارتباط 0.82، وتبين النتائج ان معامل الاندماج B يزداد بازدياد درجة الحرارة، اما أس الانتشار فيلاحظ ان علاقته مع درجة الحرارة غير واضحة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات السابقة. بالنسبة لنموذج Elovich، نجد أنه كان ملائماً للمستخلصين الكحولي والمائي بمعامل ارتباط أعلى من 0.93 باستثناء المستخلص المائي عد درجة الحرارة 40°C حيث معامل الارتباط 0.83.

بالنسبة لثوابت معادلة Elovich تثبت النتائج زيادة قيمة هذه الثوابت بازدياد درجة الحرارة وهذا أيضاً يتفق مع نتائج الدراسات السابقة.

بمقارنة نتائج النماذج الثلاث، نجد ان نموذج قانون الطاقة كان الكثر ملاءمةً للمستخلص الكحولي، بينما كان نموذج Elovich اكثر ملاءمةً للمستخلص المائي وذلك عند مقارنة قيم كل من معامل الارتباط، الجذر التربيعي النسبي، والانحراف النسبي المطلق.

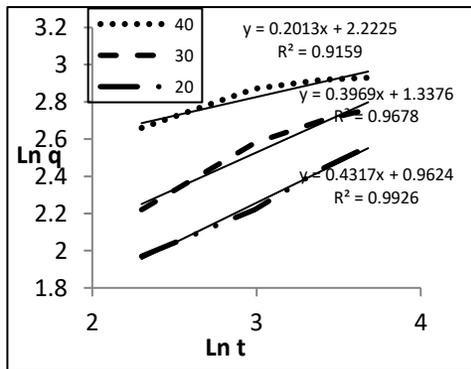
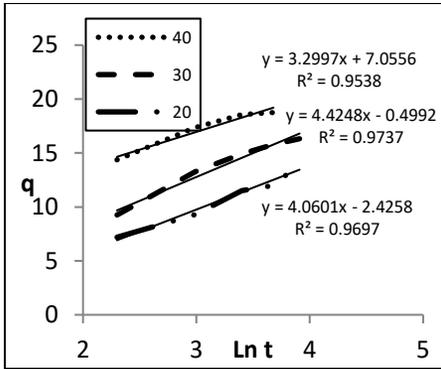
الاستنتاجات:

1. أعطى الايتانول 80% أعلى نسبة استخلاص وقدرها 18.75% وذلك عند درجة الحرارة 40°C والزمن 40min، يليه المستخلص المائي الذي أعطى نسبة استخلاص قدرها 13.44% عند نفس الشروط.
2. أثبتت نتائج دراسة الحركية ان النموذج الأكثر ملاءمةً للمستخلص الكحولي هو نموذج قانون الطاقة Power low model، والنموذج الأكثر ملاءمةً للمستخلص المائي هو نموذج Elovich's model.



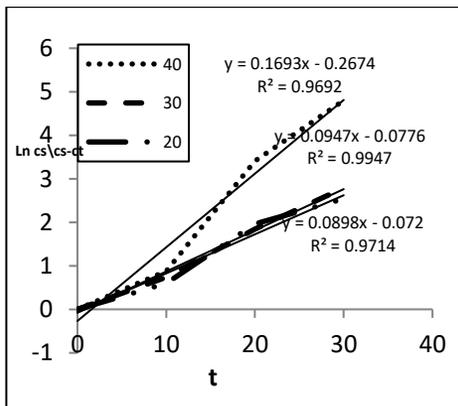
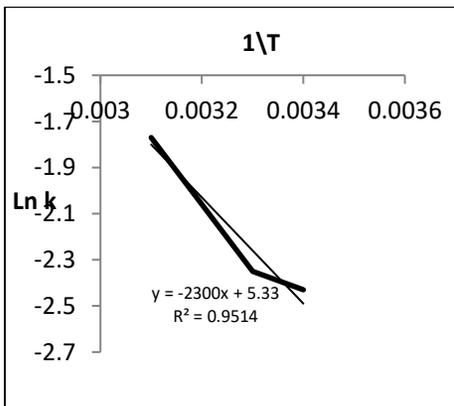
الشكل (3) علاقة أرينيوس بيانياً

الشكل (2) نموذج المرتبة الأولى



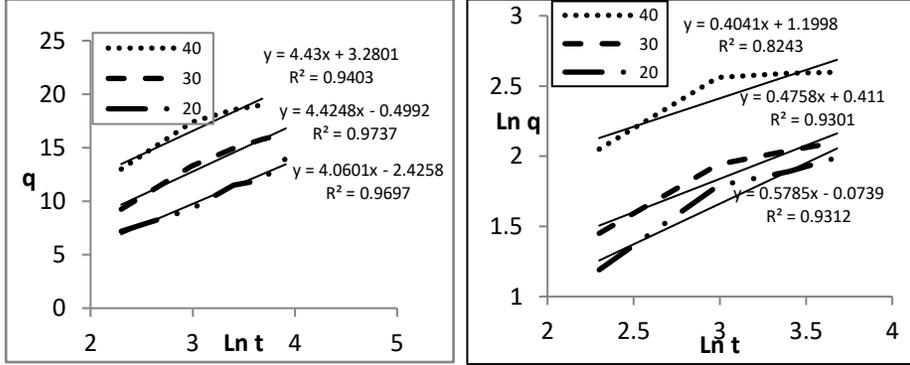
الشكل (5) نموذج Elovich's

الشكل (4) نموذج قانون الطاقة



الشكل (7) علاقة أرينيوس بيانياً

الشكل (6) نموذج المرتبة الأولى



الشكل (9) نموذج Elovich's

الشكل (8) نموذج قانون الطاقة

الجدول (1) تأثير نوع وتركيز المذيب على نسبة الاستخلاص

نسبة الاستخلاص %	الزمن min	درجة الحرارة °C	المذيب
1.8	20	40	نظامي الهكسان
5.27	20	40	دي كلورو الايتان 50%
7.94			دي كلورو الايتان 60%
12.69			دي كلورو الايتان 70%
7.97			دي كلورو الايتان 80%
5.98			دي كلورو الايتان 90%
5.54	20	40	ايتانول 50%
6.56			ايتانول 60%
8.88			ايتانول 70%
17.38			ايتانول 80%
17.36			ايتانول 90%
13.00	20	40	ماء مقطر

الجدول (2) تأثير درجة الحرارة على نسبة الاستخلاص

المذيب	درجة الحرارة °C	الزمن min	نسبة الاستخلاص
ايتانول	20	30	8.79
	30		13.84
	40		18.55
	50		14.33
ماء مقطر	20		6.22
	30		6.89
	40		13.33
	50		7.31

الجدول (3) تأثير الزمن على نسبة الاستخلاص

المذيب	درجة الحرارة °C	الزمن min	نسبة الاستخلاص %
ايتانول 80%	40	10	14.36
ايتانول 80%	40	20	17.68
		30	18.55
		40	18.75
		50	14.67
		60	9.64
ماء مقطر	40	10	7.87
		20	13.00
		30	13.33
		40	13.44
		50	10.02
		60	9.32

الجدول (4) نتائج نموذج المرتبة الاولى

نوع المستخلص	درجة الحرارة °C	First order				E(J/mol)	K ₀ (min ⁻¹)
		K(min ⁻¹)	R ²	RMS	ARD%		
المستخلص الكحولي	20	0.0628	0.98	0.054	1	33463	53103
	30	0.0844	0.99	0.94	4		
	40	0.1415	0.96	0.007	0.1		
المستخلص المائي	20	0.089	0.97	0.031	6	19122	206.4
	30	0.094	0.99	0.094	9		
	40	0.169	0.97	0.089	8		

الجدول (5) نتائج نموذج قانون الطاقة

نوع المستخلص	درجة الحرارة	Power law				
		n	B	R ²	RMS	ARD%
المستخلص الكحولي	20	0.432	2.61	0.99	0.006	0.8
	30	0.396	3.80	0.97	0.04	0.1
	40	0.201	9.23	0.93	0.02	0.2
المستخلص المائي	20	0.578	0.928	0.93	0.07	0.2
	30	0.475	1.508	0.93	0.05	0.5
	40	0.404	3.319	0.82	0.04	3

الجدول (6) نتائج نموذج Elovich's

نوع المستخلص	درجة الحرارة °C	Elovich's model				
		E ₀	E ₁	R ²	RMS	ARD%
المستخلص الكحولي	20	-2.425	4.060	0.96	0.007	0.6
	30	-0.499	4.242	0.97	0.040	3.0
	40	3.28	4.43	0.95	0.020	1.0
المستخلص المائي	20	-2.928	2.821	0.93	0.063	0
	30	-1.97	2.837	0.94	0.014	0.1
	40	-0.78	4.104	0.83	0.180	0.8

References:

- 1- JURINJAK, A., BENKOVIC, M., BELSAK , A., VALINGER, D., JURINA ,T., GAJDOS, J, 2016- Kinetics and thermodynamics of the solid-liquid extraction process of total polyphenols, antioxidants and extraction yield from Asteraceae plants. Ind Crops Prod ,91:205-214.
- 2- SHEWALE ,S., RATHOD, VK ,2018- Extraction of total phenolic content from Azadirachta indica or (neem) leaves: Kinetics study. Prep Biochem Biotechnol ,48(4):312-320.
- 3-. SING,A., SJARMA,P.K., GORG,G,2010- Natural products as preservatives. International journal of pharma and Bio sciences, 1(4):601-612.
4. DEFEREA,D., ZIOGAS,B., POLISSIOU, M,2000- GC-MS analysis of essential oil from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on pencillium digitatum. Journal of agriculturak and food chemictry. Athena, 48(6):2576-2581.
- 5- حواء ابراهيم. 2013- دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية الفعالية ضد الأكسدة. جامعة قاصدي مرياح ورقلة, 2013.
6. خذران هناء. 2018 - تأثير المذيب في استخلاص المركبات الفينولية من نبات إكليل الجبل. جامعة قاصدي مرياح ورقلة, كلية العلوم التطبيقية, الجمهورية الجزائرية.

7- HUEZO, LA SANCHEZ.2017- Effects of ultrasound on Ethanol fermentation by *saccharomyces cervisiae*, The Ohio state University.

8- RIESEZ, P., KONDO, T.1992- Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, Free Radical Biological and Medicine, Volume 13, issue 3, 247-270.

9- اسماعيل, ايمان.2010- الاستخلاص والتعريف والتجربة الحيوية للكرامين المستخلص من مسحوق الكركم العراقي بواسطة تقنية الأمواج فوق الصوتية , مجلة ميسان للدراسات الأكاديمية, المجلد الثامن, العدد السادس عشر

10- معروف محمد, عواج طارق, الشاعر علي. (2021). اختيار شروط الاستخلاص المثلى باستخدام الأمواج فوق الصوتية وسوكسيليه في تحديد الدائمثوات لعينات تربة زراعية باستخدام HPLC, مجلة جامعة تشرين للدراسات العلمية, المجلد (43), العدد (1).

11- KM, SO., KM, D., LEE, TK.,2013- Phenolic content, DPPH radical scavenging, and tyrosinase inhibitory activities of *Ecklonia Cava* extracted with the Ultrasonic wave method. Journal of life science. Vol 28. No 7. 913-918.

12- BALYAN, U., SARKAR,B .,2016- Aqueous extraction kinetics of phenolic compounds from jamun (*Syzygium cumini* L.) seeds. Int J Food Prop, 20(2):372-389.

13- SPIRO,M., JAGANYI, D., BROOM, M.C., 1992- Kinetics and equilibria of tea infusion: Part 9. The rates and temperature

coefficients of caffeine extraction from green Chun Mee and black Assam Bukial teas. Food Chem, 45(5), 333–335.

14- TAO Y., ZHANG Z., SUN D.W. 2014- Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature.

Ultrason. Sonochem. 21(4), 1461–1469.

15- KITANOVIC,S., MILENOVIC,D., VEELLJKOVIC,V.B.,2008- Empirical Kinetic Models for the resinoid extraction from aerial parts of St John's Wort (Hypericum Perforatum L). Journal of Biochemical Engineering, 41: 1–11.

16- HOBBI, P., VALENTINE, O., DELOPORTE, C., ALIMORADE, H., PODSTAWCZYK, D., BERANAERTS, k., 2021- Kinitic modeling of solid- liquid extraction process of polyphenolic compounds from apple pomace: influence of solvent composition and tempreture. Bioresources and Bioprocessing. 8:114..

17- HUANG,Z., YANG M.J., LIU,S.F., MA,Q., 2011- Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Baizhu: Experiments and Modeling. The Journal of Supercritical Fluids, 58: 31 – 39.

