

الجمهورية العربية السورية
المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا
قسم الفيزياء
ماجستير علوم وهندسة المواد

بحث علمي أعدّ لنيل درجة الماجستير
في علوم وهندسة المواد / اختصاص علوم وتكنولوجيا البوليميرات

استخلاص زيت البيرين من بقايا معاصر الزيتون (البيرين) واستخدامه في تحضير بعض أنواع البوليميرات

إعداد الطالبة:

علا ديوب

إشراف:

د. سليمان سليمان

2021-2020

الإهداء

أبي العزيز

إلى من كلّله الله بالهيبية والوقار... إلى من علّمني العطاء دون انتظار... إلى من علّمني أنّ الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة... إلى من أحمل اسمه بكل اقتنار... أنأمرك الله ومرعاك لتكون منارة دائمة في حياتي

أمي الغالية

إلى من مرّاني قلبها قبل عينيها... إلى من كان دعاؤها سرّاً نجاحي وحنانها بلسم جراحی... إلى نبع الحنان عرفاناً لها بالفضل الجميل... حماك الله وأدامك لنا

أخواتي

إلى المحبة التي لا تنضب... والخير بلا حدود... إلى من شاركتهم كل حياتي... أنتنّ زهرات حياتي... تمددنها بعقب أبدى... أتمنا جوهري الثمينة وكنتري الغالي

نروحي الغالي

إلى أروع من جسّد الحب بكل معانيه... شجّعني على مواصلة مسيرتي العلمية... فكان السند والعطاء... قدّم لي الكثير في صورٍ من صبرٍ... وأمل... ومحبة... إلى أجمل معاني الإخلاص والوفاء والبذل والعطاء... لن أقول شكراً... بل سأعيش الشكر معك

ملاكى الصغير

إلى العينين اللتين أستمداً منهما القوة والاستمرار... أعذب ما في عمري... منارة حياتي... أعز ما أملك في

الوجود... نور قلبي... ابنتي الحبيبة مرتنا

نرملائي

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء... إلى يتابع الصدق الصايف... إلى من معهم سعت ، وبرفتهم في

دروب الحياة الحلوة والمخزنة سرت... إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير... الأهل والأصدقاء الذين

مرافقوني وكانوا سنداً في مسيرتي الدراسية... .

علا مرجب ديوب

الشكر والتقدير

أشكر الله تعالى وأحمده، فهو المنعم والمتفضل قبل كل شيء، أشكره أن حقق لي ما أصبو إليه في استكمال درجة الماجستير، أشكر الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة. . . جميع أساتذتنا الأفاضل، وأتقدم بعظيم الشكر والتقدير للأستاذ الدكتور سليمان سليمان الذي كان له الفضل في الإشراف على هذه الدراسة فكان نعم المرشد والموجه، كل الشكر على حسن تعاونه لما أبداه من جهودٍ علميةٍ وآراءٍ سديدة أغنت البحث ليظهر بالصورة الحالية على الرغم من الظروف الصعبة، إذ وضع بكل اقتدار خطوات البداية في بحثي، ساعدني دائماً ووقف إلى جانبي، كان لتوجيهاته أكبر الأثر في وضعي على الطريق لإتمام هذه الدراسة، له مني كل الشكر والاحترام.

وفي الختام أتقدم بخالص شكري وتقديري وعرفاني لكل من ساهم أو نصح وأرشد من أجل إخراج هذا

العمل إلى النور.

Higher Institute for Applied Sciences and Technology – HIAST

مؤسسة سورية حكومية للتعليم العالي أُحدثت في عام 1983، بهدف إعداد أطر متميزة مؤهلة للبحث العلمي والتطوير في مجال العلوم التطبيقية والتقانة، لتساهم بفاعلية في التنمية العلمية والصناعية والاقتصادية في القطر. يشكّل التأهيل الهندسي والدراسات العليا في المعهد العالي محور عمليّة إعداد الأطر المتخصصة. يخزج المعهد العالي مهندسين متميزين، بعد دراسة لمدة خمس سنوات، في اختصاصات الاتصالات والمعلوماتية والنظم الإلكترونية والميكاترونيكس وهندسة الطيران وعلوم وهندسة المواد. كما يمنح المعهد العالي درجة الماجستير الأكاديمي، ماجستير بحثي يمتد على سنتين، من خلال مجموعة من برامج الماجستير في نظم الاتصالات وفي التحكم والروبوتيك وفي علوم المواد وفي نظم المعلومات واتخاذ القرار وفي نظم معالجة المعطيات الكبيرة.

وأخيراً يمنح المعهد العالي درجة الدكتوراه في عدّة اختصاصات موازية لما ذكر في برامج الماجستير. يعتمد المعهد العالي في تميزه على تركيزه على النوع وليس الكم، فهو ينتقي في المرحلة الهندسية شريحة الطلاب المتفوقين في شهادة الدراسة الثانوية السورية من الفرع العلمي أو من في حكمهم.

أما في مرحلة الماجستير فيقبل المعهد العالي حملة الشهادات الجامعية الموازية للماجستير المطلوب، وذلك على أساس مفاضلة خاصة لاختيار الأفضل. كما يقدم المعهد للطلاب جوّاً متميزاً للدراسة والبحث بدءاً من كوادره المتفرّغة عالية التأهيل ومناهجه المواكبة للتطورات العلمية، وانتهاءً بإمكانيات مختبراته المتميزة في القطر وبنيته التحتية الموازية من صالات حواسب وورش ومقدرات مادية وشبكات تعاون مع الصناعة والهيئات الأكاديمية داخل وخارج القطر. كل ذلك في وسائل للراحة والترفيه من سكن طلابي مطعم وصالات رياضية وملاعب ونشاطات طلابية متنوعة . بالإضافة إلى نشاطه الأكاديمي، يضم المعهد العالي أقساماً علمية ومخابر متنوعة ومراكز تكنولوجية، كمخبر الدراسات البيئية ومركز تقنيات اللحام ومركز الحوسبة عالية الأداء.

تقدّم هذه الفعاليات خدمات واستشارات للقطاعين العام والخاص، بالإضافة إلى المشاريع التطويرية والنشاطات البحثية والدورات التدريبية وتنظيم ورش العمل والمؤتمرات العلمية.

تصريح

أنا الموقعَة أدناه: علا ديوب معدّة أطروحة الماجستير التي تحمل العنوان:

استخلاص زيت البيرين من بقايا معاصر الزيتون (البيرين) واستخدامه في تحضير بعض أنواع البوليميرات.

أُصرّح بأنّ:

- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة هي نتيجة جهودي الشخصية وبتوجيه من المشرف، وأنّ ما عدا ذلك من معلومات ونتائج قد نُسبت إلى مصادرها ومؤلفيها، وأشير إلى ذلك في متن النص وفي قائمة المراجع.
- المعطيات والمعلومات المستخدمة في هذه الأطروحة جرى تحصيلها بطرائق سليمة ومشروعة ونُسبت إلى مصادرها في المواضع الملائمة.
- كل مكّون من مكّونات هذه الأطروحة (مقطع نصّي، صورة، مخطط، ...) مقتبس من عمل آخر جرى تمييزه بوضوح ونُسب إلى مصدره.
- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة لم تُستخدم سابقاً وليست قيد الاستخدام للحصول على أي شهادة أكاديمية أخرى.

التوقيع

دمشق 2021/2/21

ملخص

يصنّف البيرين كأحد أهمّ المنتجات الصلبة الناتجة عن عصر ثمار الزيتون، والتي تحتوي على نسبة (9-1.8%) من زيت الزيتون. تعرض هذه الدراسة أهمّ طرائق استخلاص زيت البيرين ودراسة العوامل المؤثرة باستخدام عدّة أنواع من المذيبات (هكسان، إيثانول، وإيثر البترول). أبدت طريقة الاستخلاص بجهاز سوكلية أعلى مردود للاستخلاص (16%) مع إمكانية استرداد المذيب وإعادة تدويره، حيث تمّ معالجة البيرين مسبقاً بمحلول كلوريد الصوديوم (2M)، فيما استخدم الهكسان كمذيب بوجود حمض الخل كمادة مضافة (9%). تظهر الدراسة إمكانية حلمة زيت البيرين بوساطة قلوية في وسط مائي للحصول على الحموض الدسمة أحادية الوظيفة، والتي تمّ استثمارها في تفاعل تطعيم على النشاء بوجود كاشف فينتون للحصول على بوليمير حيوي. تمّ توصيف البوليمير المطعم بنيوياً وفيزيائياً، كما تمّ توظيفه في تحضير مادة مركبة مع بولي فينيل الكحول يمكن استخدامها في تغليف الأغذية.

Abstract

Olive pomace is classified as one of the most important solid products resulting from olive fruits pressing, which contains a percentage (1.8-9%) of olive oil. This study presents the most important methods of extracting pomace olive oil and studying the relevant parameters using several types of solvents (hexane, ethanol, and petroleum ether). The extraction method using Soxhlet extractor showed the highest extraction yield (16%) with the possibility of solvent recovery and recycling, where the pomace was pre-treated with sodium chloride solution (2M), and hexane was used as a solvent in the presence of acetic acid (9%). This study shows the possibility of hydrolysis of pomace oil with an alkaline medium in order to obtain long chain mono-fatty acids, which were applied in a starch grafting in the presence of Fenton reagent to obtain a biopolymer. The grafting polymer was structurally and physically characterized, and it was

employed to prepare a composite material with polyvinyl alcohol that could be used in food packaging.

فهرس المحتويات

الفصل الأول (مقدمة نظرية)

1	تمهيد	-1
3	ثمار الزيتون وخطوات التحضير في المعاصر	-2
5	بقايا معاصر زيت الزيتون	1-2
7	البقايا السائلة	-1-1-2
7	البقايا الصلبة (البيرين)	-2-1-2
10	مراحل استخلاص الزيت من البقايا الصلبة	-2-2
10	تجفيف البيرين	-1-2-2
10	الاستخلاص	-2-2-2
11	التقطير	-3-2-2
11	تخزين المنتجات الناتجة من عملية الاستخلاص	-4-2-2
11	محطات استخلاص زيت البيرين وأقسامها	-3-2
12	طرائق استخلاص زيت البيرين من البيرين	-3
12	طرائق استخلاص الزيوت التقليدية	-1-3
12	طريقة الاستخلاص بالضغط الميكانيكي	-1-1-3
13	طريقة الاستخلاص باستخدام المذيبات	-2-1-3
14	الطرائق الحديثة لاستخلاص الزيوت	-2-3
15	الاستخلاص بمساعدة الأمواج فوق الصوتية (Ultrasound-assisted extraction)	-1-2-3
15	الاستخلاص بمساعدة الأمواج الميكروية (Microwave assisted extraction)	-2-2-3
16	استخلاص السائل المضغوط (Pressurized liquid extraction) ⁰	-3-2-3
17	استخلاص السوائل فوق الحرجة (Supercritical fluid extraction)	-4-2-3
17	التحديات المستقبلية في أبحاث تكنولوجيا الاستخلاص الحديثة	-4
18	البوليميرات المشتركة والمطعمة ذات المنشأ النباتي	-5
18	تعريف	-1-5
19	تطعيم البوليميرات	-2-5
20	الدراسة المرجعية	-6
21	استخلاص زيت البيرين باستخدام المذيبات	-1-6
21	الاستخلاص باستخدام الإيثانول	-1-1-6
23	الاستخلاص باستخدام الهكسان	-2-1-6
26	استخدام الحموض الدسمة في تطعيم البوليميرات الطبيعية	-2-6

الفصل الثاني (الهدف ومخطط العمل)

28	الهدف	-1
29	مخطط العمل	-2

الفصل الثالث (القسم العملي)

30	التجهيزات المستخدمة في البحث	-1
30	طرائق العمل	-2
30	الاستخلاص	-1-2
30	مواد البحث	-1-1-2

32.....	طرائق الاستخلاص المعتمدة	-2-1-2
37.....	توصيف زيت البيرين الخام	-3-1-2
38.....	الاصطناع	-2-2
39.....	معالجة زيت البيرين الناتج عن عملية الاستخلاص	-1-2-2
39.....	خطوات حلمهة زيت البيرين في وسط قلوي مائي	-2-2-2
40.....	طريقة اصطناع البوليمير	-3-2-2
41.....	تحضير البوليمير المطعم بالنشاء	-4-2-2
43.....	التطبيق العملي	-3-2
43.....	مزج البوليمير المطعم مع PVA	-1-3-2
45.....	اختبارات تحديد مواصفات العينات	-2-3-2

الفصل الرابع (النتائج والمناقشة)

48.....	الاستخلاص	-1
48.....	نتائج الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه	-1-1
48.....	تأثير درجة حرارة تجفيف البيرين	-1-1-1
48.....	تأثير زمن الاستخلاص	-2-1-1
49.....	تحديد التركيز الأمثل لمخك كلور الصوديوم	-3-1-1
50.....	تأثير طبيعة عينة البيرين	-4-1-1
51.....	تأثير نسبة مذيب/صلب	-5-1-1
52.....	تحديد نسبة حمض الخل ضمن المذيب	-6-1-1
55.....	نتائج الاستخلاص بطريقة النقع	-2-1
55.....	تأثير النسبة مذيب/صلب	1-2-1
56.....	تأثير إضافة حمض الخل	2-2-1
58.....	تأثير معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	3-2-1
60.....	نتائج الاستخلاص المتكرر	-3-1
60.....	استخلاص زيت البيرين من عينة بيرين جافة	1-3-1
62.....	استخلاص زيت البيرين من عينة رطبة باستخدام الإيثانول	2-3-1
64.....	النتائج العامة لعمليات الاستخلاص	-4-1
65.....	توصيف زيت البيرين الخام	-5-1
66.....	نتائج الاختبارات الكيميائية	1-5-1
66.....	نتائج الكروماتوغرافيا الغازية	2-5-1
67.....	الاصطناع	-2
68.....	توصيف البوليمير	-1-2
69.....	مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (Fourier-transform infrared spectroscopy)	1-1-2
72.....	التحلل الحراري الإنتالي التفاضلي الماسح (Differential Scanning Calorimetry)	2-1-2
73.....	انعراج الأشعة السينية (X-ray diffractometer)	3-1-2
74.....	المسح المجهر الإلكتروني (Scanning Electron Microscopy)	4-1-2
75.....	التطبيق العملي	-3
76.....	اختبار الشد الستاتيكي	-1-3
77.....	نتائج اختبارات الشد الستاتيكي	-2-3
78.....	مناقشة نتائج اختبارات الشد الستاتيكي	-3-3

الفصل الخامس (المقترحات والتوصيات)

79.....	المقترحات والتوصيات	-1
---------	---------------------	----

الفصل السادس (المراجع)

81.....المراجع -1

فهرس الأشكال

- الشكل 1: شجرة الزيتون 1
- الشكل 2: عدد أشجار الزيتون وكمية إنتاجها من الثمار مقدره بالطن 2
- الشكل 3: أجزاء ثمرة الزيتون 3
- الشكل 4: خطوات الحصول على زيت الزيتون والبيرين 4
- الشكل 5: تطوّر عمليات عصر الزيتون 5
- الشكل 6: مخطّط المنتجات الثانوية والرئيسة للمعاصر 6
- الشكل 7: البيرين الناتج عن عملية عصر الزيتون 8
- الشكل 8: زيت البيرين في الأسواق الأوروبية 10
- الشكل 9: جهاز سوكسليه 14
- الشكل 10: مخطّط العمل 29
- الشكل 11: جهاز سوكسليه المستخدم في التجارب العملية 35
- الشكل 12: معادلة توضّح عملية الحلمة ضمن وسط عضوي 39
- الشكل 13: الفرق بين زيت البيرين على اليسار والزيت بعد الحلمة على اليمين 40
- الشكل 14: معادلة توضّح أسترة سلاسل النشاء بالحموض الدسمة 42
- الشكل 15: شكل توضيحي لعينة الشد الستاتيكي المسطحة 46
- الشكل 16: التصميم المعتمد لعينات الشد الخاصة في البحث الحالي 47
- الشكل 17: المحلول الناتج بعد استخلاص الزيت من البيرين 55
- الشكل 18: مردود الزيت وفق طريقة الاستخلاص بجهاز سوكسليه 59
- الشكل 19: مردود الزيت وفق طريقة الاستخلاص دون تسخين 59
- الشكل 20: نفع البيرين بالمذيب وفق طريقة الاستخلاص المتكرّر 61
- الشكل 21: المحلول الناتج من عملية الاستخلاص المتكرّر 62
- الشكل 22: لون المحلول الناتج من الاستخلاص المتكرّر وتوزّع قطيرات الزيت ضمنه 63
- الشكل 23: زيت البيرين الناتج من عملية الاستخلاص 66
- الشكل 24: كروماتوغرام حمض الأوليك (b) ومجموعة الحموض الدسمة (a) 67
- الشكل 25: البوليمير المطعم 68
- الشكل 26: الأطياف لكل من النشاء والنشاء المطعم بالأولييك أسيد والنشاء المطعم بالحموض الدسمة 69
- الشكل 27: طيف ماتحت الأحمر للنشاء والنشاء المطعم بالأولييك أسيد والنشاء المطعم بالحموض الدسمة 70
- الشكل 28: طيف ما تحت الأحمر لكل من زيت الزيتون وزيت البيرين 71
- الشكل 29: طيف ما تحت الأحمر لكل من حمض الأوليك ومجموعة الحموض الدسمة 72
- الشكل 30: نتائج اختبارات ال DSC 73
- الشكل 31: طيف أشعة XRD لكل من النشاء والنشاء المطعم 74
- الشكل 32: صور المجهر الالكتروني الماسح لكل من النشاء (a) والنشاء المطعم بـحمض الأوليك (b) والنشاء المطعم بمزيج الحموض الدسمة (c) 75
- الشكل 33: العيّنات من اليسار إلى اليمين كما هو موضّح في الصورة 76
- الشكل 34: جهاز الشد الميكانيكي 77
- الشكل 35: منحنيات (إجهاد- تشوه) لـ (a) عينة PVA، (b) عينة PVA/S، (c) عينة PVA/GS 77

فهرس الجداول

9	الجدول 1: اختلاف محتوى الزيت باختلاف طريقة الاستخلاص
30	الجدول 2: التجهيزات المستخدمة
30	الجدول 3: المواد المستخدمة
38	الجدول 4: قرائن زيت الزيتون البكر المرجعية
45	الجدول 5: الكميات اللازمة لتحضير العينات
48	الجدول 6: قيم مردود الزيت باختلاف درجة الحرارة
48	الجدول 7: تأثير زمن الاستخلاص على المردود
49	الجدول 8: قيم مردود الزيت باختلاف تركيز كلوريد الصوديوم
50	الجدول 9: قيم الانحراف المعياري لمردود الاستخلاص
50	الجدول 10: قيم مردود الزيت عند التركيز 2M
51	الجدول 11: تأثير طبيعة العينة على المردود
51	الجدول 12: قيم مردود الزيت باستخدام حجم مختلف من المذيب
52	الجدول 13: قيم معدّل الاستخلاص بتغيّر حجم المذيب
52	الجدول 14: تأثير إضافة حمض الخل على المردود
53	الجدول 15: تغيّر معدّل الاستخلاص بتغيّر تركيز حمض الخل
55	الجدول 16: قيم مردود الزيت لكل مذيب
55	الجدول 17: قيم مردود الزيت عند تغيير حجم المذيب المستخدم
56	الجدول 18: قيم معدّل الاستخلاص بتغيّر حجم المذيب المستخدم
56	الجدول 19: قيم مردود الزيت باختلاف تركيز حمض الخل
57	الجدول 20: تغيّر معدّل الاستخلاص بتغيّر تركيز حمض الخل
58	الجدول 21: قيم مردود الزيت الموافقة لكل مذيب
58	الجدول 22: قيم مردود الزيت لكل طريقة ومذيب مستخدم
60	الجدول 23: قيم مردود الزيت وزمن الاستخلاص
60	الجدول 24: قيم مردود الزيت لكل زمن استخلاص
62	الجدول 25: يوضّح مردود الزيت الناتج في كل مرة من الاستخلاص
63	الجدول 26: حجم الإيثانول الناتج والمسترجع ووزن الزيت المستخلص
66	الجدول 27: نتائج قرائن زيت البيرين الخام
67	الجدول 28: مساحات القمم الناتجة وزمن الاحتفاظ
68	الجدول 29: الكميات المستخدمة في تحضير البوليمير المطعم
77	الجدول 30: نتائج اختبار الشد للعينات

1- تمهيد

تعتبر شجرة الزيتون من أقدم الأشجار المزروعة والمعروفة عالمياً كما أنّ هناك أبحاث تؤكّد وجود شجرة الزيتون منذ مليون سنة تقريباً،⁽¹⁾ وقد كان للفينيقيين واليونانيين والرومان دور في انتشار زراعة شجرة الزيتون في المناطق الغربية ودول حوض البحر الأبيض المتوسط وآسيا الصغرى.⁽²⁾ تمثّل شجرة الزيتون رمزاً للصدّاقة والسّلام بين الأمم، حيث كان يتم إعطاء إكليل من أغصان الزيتون للفائزين في الألعاب الأولمبية منذ القرن السابع قبل الميلاد.⁽³⁾

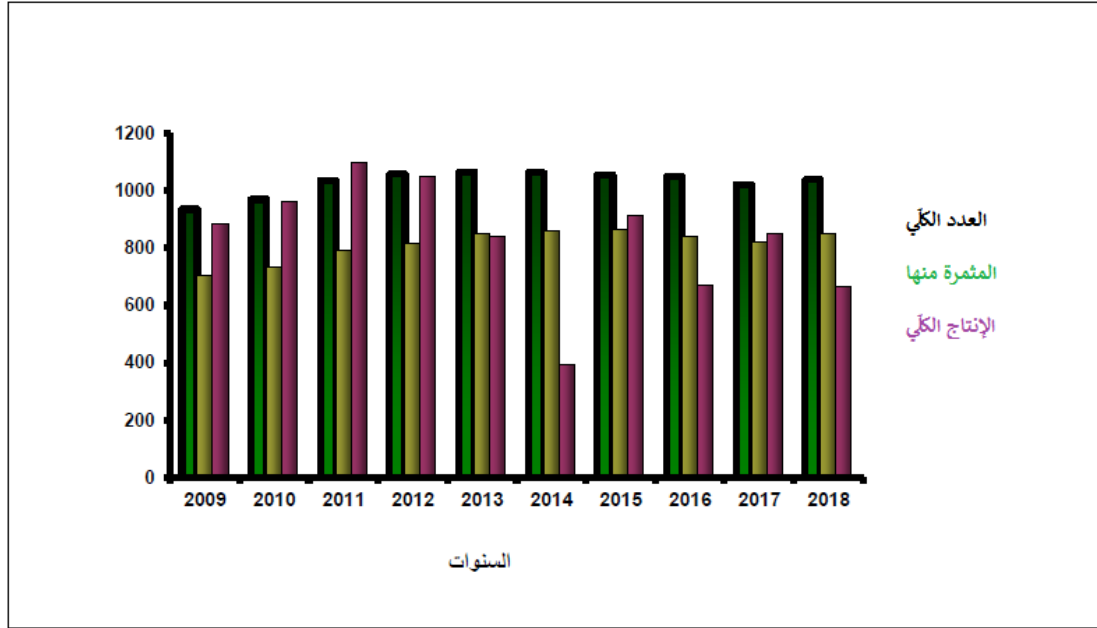


الشكل 1: شجرة الزيتون

من المعروف عن شجرة الزيتون أنّها شجرة دائمة الخضرة وهي موزّعة في جميع أنحاء العالم،⁽⁴⁾ ولكن يتركز 97 ٪ من الإنتاج العالمي في دول حوض البحر الأبيض المتوسط: إسبانيا وإيطاليا واليونان والبرتغال وتونس والمغرب وسورية حيث الظروف المناخية مناسبة جداً لهذا النوع من الزراعات.⁽⁵⁾

شكّل قطاع إنتاج زيت الزيتون في سورية أحد أهمّ محركات الاقتصاد المحلي وكان مساهماً فعّالاً في تحقيق الأمن الغذائي، وتصدّر الأسواق العالمية نظراً لخصائصه الفريدة من حيث النكهة واللّون والرائحة. يوجد في سورية وفق إحصائيات عام (2018) لوزارة الزراعة والإصلاح الزراعي (102) مليون شجرة زيتون بمساحة (692417) هكتار منها (82) مليون شجرة مثمرة، وهي

تشكّل نسبة 66% من إجمالي الأشجار المثمرة وحوالي 11% من مساحة الأراضي المزروعة، وفيها (75) صنفاً من الزيتون منها (10) أكثر انتشاراً، في حين بلغ إنتاج سورية لعام (2018) من الزيتون (687) ألف طن ومن الزيت (115) ألف طن، كما بلغ إنتاج مشاتل الزيتون في عام (2017) حوالي (565847) غرسة منها (331485) حديثة والباقي مدوّرة.⁽⁶⁾



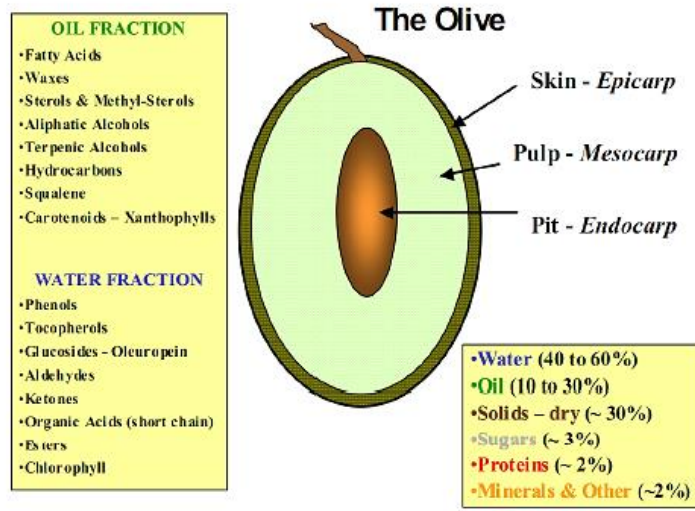
الشكل 2: عدد أشجار الزيتون وكمية إنتاجها من الثمار مقدّرة بالألف طن

كان إنتاج زيت الزيتون حتى القرون الماضية عملية صعبة للغاية وتتطلّب جهد كبير لسحق ثمار الزيتون، حيث كانت تتمّ عملية السحق بدايةً بطريقة تقليدية بدائية تعتمد على جمع ثمار الزيتون وسحقها باستخدام الهاون، ثم يتمّ جمع عجينة الزيتون (Olive paste) المتشكّلة في وعاء صغير، وبعدها يضاف الماء الساخن ثم يُجمع زيت الزيتون من السطح لأنه أخفّ وزناً من الماء. كانت الكميات التي يتمّ جمعها من الزيت تكفي الاحتياجات الشخصية لذلك تموضعت معظم معاصر الزيتون بجانب المنازل قديماً.⁽⁷⁾

تطوّرت معاصر الزيتون بعد استخدام كسّارات بالتدوير تعمل بالعجلات عن طريق الخيول أو الأبقار، ثم تطوّرت عملية استخراج زيت الزيتون من خلال اختراع أنظمة الضغط الهيدروليكي، كما كان لطريقة الترشيح بالطرد المركزي بدلاً من الطرائق التقليدية نتائج جيدة من حيث زيادة مردود وجودة الزيت.

2- ثمار الزيتون وخطوات التحضير في المعاصر

تتكوّن ثمرة الزيتون كما هو موضّح في الشكل رقم (3) (8) من ثلاثة أجزاء: القشرة (epicarp)، اللبّ (mesocarp)، والبذرة (endocarp)، حيث يتواجد معظم الزيت في اللبّ (70-80 % من وزن الزيتون، ويحتوي على 50 % من الزيت)، في حين أنّ البذرة التي تمثّل حوالي (18-22%) من الوزن، تحتوي على (3%) من الزيت أمّا القشرة التي تمثّل حوالي (1-3%) من الوزن تحتوي على حوالي (1% زيت). (9) تُعتبر بقايا زيت الزيتون من أكثر المخلفات الزراعية الواعدة والمناسبة في مجال الطاقة. (10)

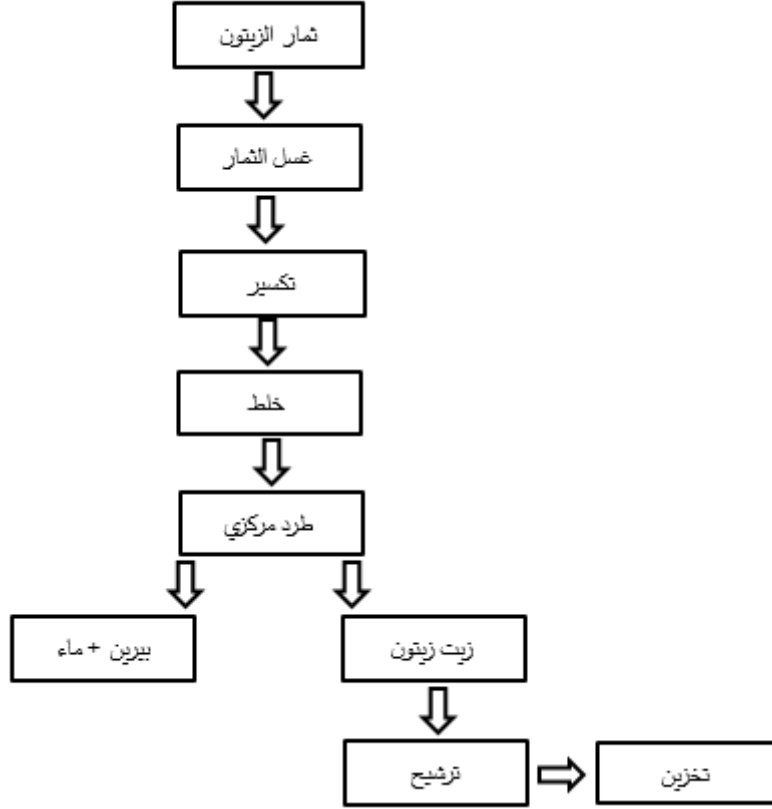


الشكل 3: أجزاء ثمرة الزيتون

يوضّح الشكل رقم (4) (11) الخطوات اللازمة للحصول على زيت الزيتون من ثماره وتشمل ما يلي:

- إزالة الأوراق والغسيل: عملية ضرورية من أجل إزالة جميع المواد الغريبة عن الزيتون والتي يمكن أن تكون ضارة على الآلات أو تلوث المنتج، على سبيل المثال وجود الأوراق يضيفي طعماً مرّاً على الزيت.
- التكسير: يعتبر الخطوة الرئيسية الأولى في معالجة ثمار الزيتون، ويتمثّل الغرض من هذه العملية بتمزيق القشرة الخارجية لثمرة الزيتون لتسهيل خروج الزيت من الفجوات.
- الخلط: يتم الحصول على عجينة الزيتون بعد أن يتم سحق ثمار الزيتون، حيث يجري تحريكها ببطء وباستمرار لمدة نصف ساعة، والغرض من هذه العملية هو زيادة نسبة

الزيت المتاح، كما يساعد في اندماج قطرات الزيت الصغيرة مع بعضها، وبالتالي تسهّل عملية فصل الزيت والماء.

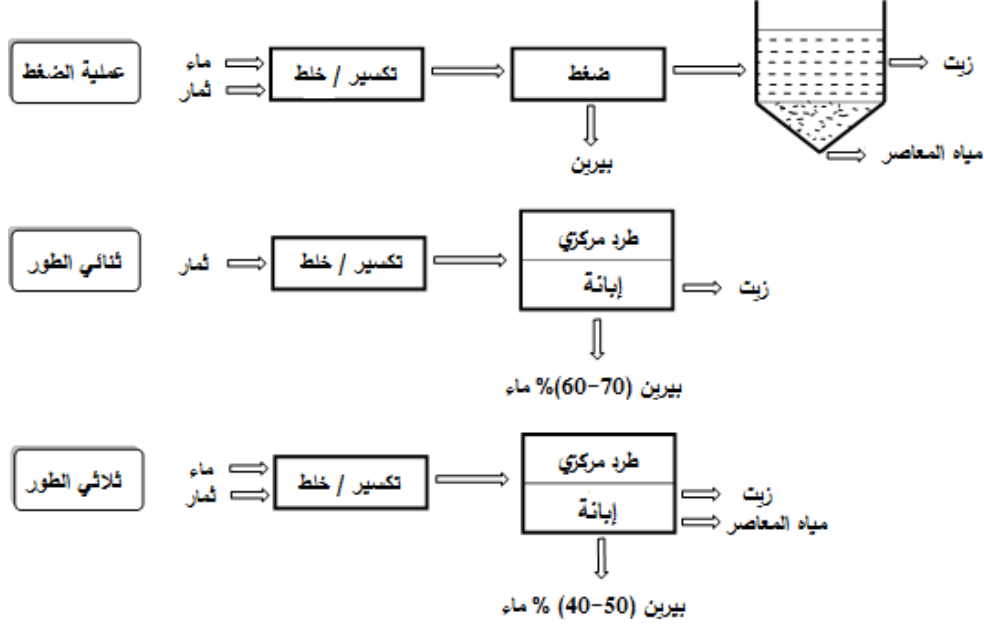


الشكل 4: خطوات الحصول على زيت الزيتون والبييرين

تتألف عجينة الزيتون قبل عملية استخراج الزيت من المكونات الرئيسية التالية: زيت الزيتون، وقطع صغيرة من النواة (التمز)، والمياه والحطام الخلوي للزيتون المكسّر، حيث يمكن الحصول على زيت الزيتون من العجينة وفق عمليات استخراج متعدّدة (الشكل رقم 5) هي:

- ✓ عملية الضّغط كما ذكر سابقاً وهي الأقدم والأكثر انتشاراً.
- ✓ عملية الطرد المركزي (ثنائية وثلاثية الطور): هي عملية جديدة نسبياً لفصل الزيت عن عجينة الزيتون، وترتكز على الاختلافات في كثافة مكونات عجينة الزيتون (زيت الزيتون والماء والمواد الصلبة غير القابلة للذوبان)، حيث يتمّ الفصل من خلال جهاز الطرد المركزي الأفقي (الدورق وهو وعاء أسطواني مخروطي الشكل).⁽¹²⁾
- ✓ الترشيح الانتقائي مع الطرد المركزي لفصل زيت الزيتون عن معجون الزيتون، حيث يعتمد على التوتر السطحي البيئي المختلف للزيت والماء الذي يتلامس مع صفيحة

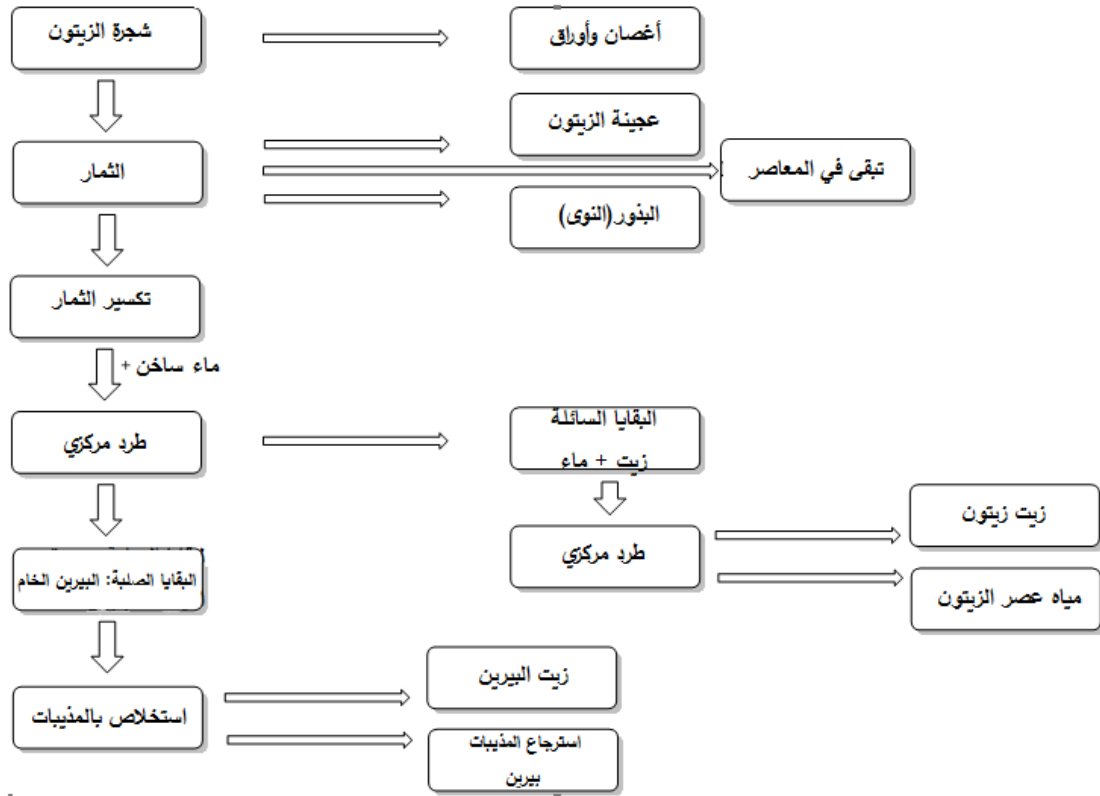
فولاذية. عندما يتم غمر الصفيحة الفولاذية في عجينة الزيتون، يتم طلاؤها بالزيت بسبب الشدّ البيني السفلي للزيت من ضغط الماء. تعتبر وحدة Sinolea وحدة الترشيح الانتقائية الأكثر شيوعاً.



الشكل 5: تطوّر عمليات عصر الزيتون¹³

1-2- بقايا معاصر زيت الزيتون

ينتج عن زراعة أشجار الزيتون ثلاثة أنواع رئيسية من البقايا تتمثل بـ: الأغصان، الأوراق، والبقايا التي تقسم بدورها إلى قسمين اثنين هما البقايا السائلة وتُعرف بمياه معاصر ثمار الزيتون (Olive Mill Wastewater, OMW)، والبقايا الصلبة⁽¹³⁾ والتي تُعرف بتمز أو ثقل الزيتون (Olive Pomace, OP)، حيث تشكّل هذه البقايا خطراً على البيئة بسبب وجود مركّبات البولي فينول.⁽¹⁴⁾ يبيّن المخطّط أدناه المنتجات الثانوية لمعاصر ثمار الزيتون:



الشكل 6: مخطط المنتجات الثانوية والرئيسة للمعاصر¹⁵

تستخدم الأوراق والأغصان الناتجة عن قطف ثمار الزيتون عادةً في تغذية الحيوانات، أو يتم دفنها في الأرض لتغذية التربة،⁽¹⁶⁾ فيما تمثل البقايا الصلبة والسائلة تحدياً بيئياً كبيراً على الباحثين، حيث أصبحت الآثار السلبية على البيئة في الدول المنتجة لزيت الزيتون ملحوظة بشكل أكبر اليوم،⁽¹⁷⁾ ويعود ذلك إلى عدّة أسباب:

- التصنيع الزراعي الذي أدى إلى زيادة إنتاج زيت الزيتون في جميع دول العالم خلال الثلاثين عاماً الماضية.
- تحويل عملية الحصول على زيت الزيتون من الضغط إلى الطرد المركزي.
- زيادة عدد المعاصر وانتشارها على نطاق واسع.
- المشاكل الصحية التي يعاني منها السكان من وجود المعاصر.⁽⁷⁾

تشكل بقايا معاصر ثمار الزيتون، مشكلة بيئية هامة في مناطق البحر الأبيض المتوسط،⁽¹⁸⁾ حيث تعتبر هذه البقايا ملوثة وسامة وتؤثر على جودة التربة،⁽¹⁹⁾ كما تلوث الأنهار والمياه الجوفية،⁽²⁰⁾ وتسبب روائح كريهة عند التخلص منها في التربة.⁽²¹⁾

2-1-1- البقايا السائلة

تتمثل بمياه الصّرف الناتجة عن معالجة الزيتون الميكانيكية أثناء إنتاج زيت الزيتون، حيث تُعتبر الملوّث الرئيسي من أنظمة الاستخراج ثلاثية الطور والمعاصر التقليدية، مقارنةً بأنظمة الاستخراج ثنائية الطور،⁽²²⁾ وتكون عبارة عن سائل ذي لون أحمر داكن يميل إلى اللون الأسود، له طبيعة حمضية معتدلة. تتكوّن مياه صرف معاصر الزيتون من الماء أساساً بنسبة (83-92%) وزناً. وتتكوّن النسبة الباقية من السكريات والمواد العضوية الأخرى بما فيها البروتينات القابلة للتخمّر بسهولة والحموض العضوية والفينولات والشمع والراتنج والفيتامينات وآثار المبيدات وكميات صغيرة من زيت الزيتون المستحب.⁽²³⁾

ولوجود هذه المياه تأثيرات سلبية على البيئة من أهمّها:

- ✓ تهديد الحياة المائية حيث تتسبّب في خفض كمية الأوكسجين المنحلّة في المياه ممّا يتسبّب باختلال التوازن البيئي بأكمله.
- ✓ انبعاث الروائح الكريهة نتيجة انبعاث غاز الميثان وغيره من الغازات مما يؤدي إلى تلوث كبير للهواء وعلى مسافات كبيرة من المعاصر.
- ✓ تشكّل طبقة يصعب اختراقها مما يحدّ من نمو النباتات ويزيد من عمليات التآكل.
- ✓ تغيير لون المياه الطبيعية.
- ✓ السميّة العالية نتيجة وجود العديد من الحموض المتطايرة السامة والمركبات الفينولية.⁽²⁴⁾

2-1-2- البقايا الصلبة (البيرين)

يطلق اسم بيرين الزيتون (Olive Pomace) أو ما يعرف بتمز أو ثقل الزيتون (الشكل 7) على المادة اللبنة المتبقية بعد إزالة معظم الزيت من عجينة الزيتون، وتعتمد القيمة التجارية للبقايا على محتواها من الزيت والماء، حيث يكون البيرين الناتج عن المعاصر ثلاثية الطور أفضل من تلك التي تم الحصول عليها في نظام معالجة من مرحلتين.



الشكل 7: البيرين الناتج عن عملية عصر الزيتون

يُعتبر البيرين المنتج الثانوي الناتج عن عملية استخراج الزيت من الزيتون،⁽²⁵⁾ كما يُعدُّ من النفايات الزراعية التي تمتلك مؤهلات اقتصادية هامة لاستخدامها كغذاء للنبات أو كمحسن للتربة.⁽²⁶⁾

تصف الأدبيات العلمية المتخصصة الاحتمالات الممكنة لاستخدامات البيرين كما يلي:

- استخلاص الزيت المتبقي في البيرين للحصول على ما يسمّى بزيت البيرين الخام.⁽²⁷⁾
- استخدام البيرين كسماد بعد معالجته.⁽²⁸⁾
- إنتاج بعض المركبات ذات الأهمية في مجالات الأغذية الزراعية ومستحضرات التجميل وحتى الصيدلانية.⁽²⁹⁾
- ينتج عن التخمر اللاهوائي لسماد الأبقار مع البيرين غاز الميثان الذي يُستخدم كمصدر للطاقة وإنتاج الكهرباء للاستخدام المنزلي.⁽³⁰⁾
- يمكن استخدامه كمادة مضافة في صناعة مواد البناء.⁽³¹⁾
- استخلاص بعض الببتيدات النشطة بيولوجياً.⁽³²⁾
- يمكن استخدام البيرين كمادة ماصة للمعادن الثقيلة والفينولات من مياه الصرف الصحي، وتُعتبر هذه الطريقة بديلة للطرائق التقليدية بتكلفة معقولة.⁽³³⁾

في الوقت الحاضر، يمكن تمييز ثلاثة أنواع من البيرين وفقاً لنظام استخراج الزيت المستخدم:

- ✓ بيرين من عملية العصر التي تعمل على مبدأ الضغط (المكابس).

✓ بيرين من نظام مستمر مع الفصل بالطرد المركزي في ثلاث مراحل (الزيت والمياه المتبقية والبيرين).

✓ بيرين من نظام مركزي ثنائي الطور.⁽¹⁶⁾

يُشكّل البيرين نسبة (40-45)% من وزن الزيتون الذي تتم معالجته في المعاصر،⁽³⁴⁾ حيث يُترك البيرين في المصنع بعد إنتاج زيت الزيتون البكر من ثمار شجرة الزيتون، ويكون عبارة عن بقايا ثمار الزيتون من القشرة واللّب والنواة وكمية مختلفة من الماء والزيت المتبقي، حيث تختلف نسب هذه المواد بما فيها محتوى الزيت في البيرين تبعاً للطريقة المتبعة في الحصول على زيت الزيتون البكر كما هو موضّح في الجدول أدناه:⁽³⁵⁾

الجدول 1: اختلاف محتوى الزيت باختلاف طريقة الاستخلاص

طريقة الاستخلاص	محتوى الزيت %	محتوى الرطوبة %
طريقة الضغط	9-3	35-25
طريقة الطرد المركزي على ثلاث مراحل	6-2.5	55-45
طريقة الطرد المركزي على مرحلتين	3.5-2	70-60

يتم الحصول على نوعين مختلفين من المنتجات بعد معالجة البيرين وهي:

- زيت البيرين الخام الذي يتم الحصول عليه باستخدام المذيبات المختلفة.
- البيرين الجاف المتبقي بعد استخلاص الزيت منه.⁽³⁵⁾

يُعرّف زيت البيرين الخام تبعاً للمجلس الدولي للزيتون (IOC) على أنه الزيت الذي يتم الحصول عليه عن طريق معالجة البيرين بالمذيبات أو غيرها من الطرق الفيزيائية، حيث يكون الغرض منه بهدف تكريره ليصبح صالحاً للاستهلاك البشري أو معدّاً للاستخدام التقني.

تتمّ معالجة كميات زيت البيرين الخام في بعض الدول الأوروبية عن طريق التكرير والذي يستند إلى عدّة تقنيات منها التكرير الفيزيائي،⁽³⁶⁾ الذي يتمثل بإزالة الصمغ من ثمّ التعديل الكيميائي والقصر، يليها إزالة الروائح وغيرها، حيث يتم مزج زيت البيرين المكرّر مع زيت الزيتون البكر أو مع زيوت نباتية أخرى لاستخدامه في التغذية والاستهلاك البشري⁽³⁷⁾ (الشكل رقم 8)، وبالتالي يمكن تحقيق أعلى فائدة ممكنة.



الشكل 8: زيت البيرين في الأسواق الأوروبية

2-2-2- مراحل استخلاص الزيت من البقايا الصلبة

2-2-2-1- تجفيف البيرين

يتم نقل البيرين الرطب بعد استخراج زيت الزيتون البكر منه ووضعه ضمن مساحات مفتوحة أو أحواض محضرة بطريقة تتجنب أي تلوث بيئي، حيث يصل محتوى الرطوبة الأولي للبيرين حوالي (48.6% ± 0.3) من الأساس الرطب،⁽³⁸⁾ لذا يجب تجفيف البيرين ضمن نطاق واسع من درجات الحرارة يتراوح بين (50-110 درجة مئوية)،⁽³⁹⁾ ثم يتم تبريد البيرين عن طريق التهوية الطبيعية أو القسرية.

2-2-2-2- الاستخلاص

يتم الاستخلاص غالباً باستخدام الهكسان كمذيب أو مذيبات أخرى ملائمة للاستخلاص، حيث يوضع البيرين المجفف في مفاعل رأسي ويتم إضافة المذيب للبيرين وتحريكه جيداً. يعتمد استخلاص الزيت على عوامل عديدة لعلّ من أهمّها: محتوى الرطوبة، طبيعة المذيب وكميته، زمن الاستخلاص، وحجم الحبيبات.⁽⁴⁰⁾

2-2-3- التقطير

يتم ترشيح المزيج السابق ومن ثم تقطير محلول المذيب والزيت تقطيراً مستمراً عند درجة حرارة معينة مناسبة للمذيب الذي تم استخدامه وذلك لاستعادة المذيب من الزيت قدر الإمكان، ثم يتم تبريد الزيت.

2-2-4- تخزين المنتجات الناتجة من عملية الاستخلاص

يخزن زيت البيرين الخام في خزانات يفصل أن تكون مصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ، بينما يوضع البيرين المستخلص منه الزيت في أحواض مفتوحة أو ضمن مساحات في الهواء الطلق بطريقة تمنع تلوث البيئة بالبيرين.

2-3- محطّات استخلاص زيت البيرين وأقسامها

يفصل أن تكون النباتات بعيدة عن موقع منشأة الاستخلاص وبعيدة عن مجرى المياه الخاصة بالمنشأة، في حين تتكوّن الأقسام الأساسية لمحطّات الاستخلاص ممّا يلي: (7)

مناطق لتخزين البيرين الرطب والبيرين المستخلص منه الزيت: يجب أن تكون ذات أرض صلبة كثيفة وأن تكون قليلة الانحدار في حالة السّاحات الخارجية لمنع ركود مياه الأمطار.

منطقة التجفيف: تشمل خطوط التجفيف ومعدّات التغذية والتفريغ، ويجب أن تكون منشأة التجفيف مصنوعة من مواد مقاومة ميكانيكية ومقاومة للحريق وجيدة الإضاءة والتهوية، وأن تكون الأرضيات والجدران ناعمة، ويجب أن تكون هذه المنشأة منفصلة تماماً عن منشأة الاستخلاص.

منطقة الاستخلاص: تشمل مرافق الاستخلاص والتقطير والتخزين واستعادة المذيب، ويجب التأكيد على أن تكون هذه المنشأة التي يستخدم فيها المذيب منفصلة تماماً عن باقي المناطق وبشكل أساسي التي توجد فيها مصادر للحرارة أو للحريق والتأكيد على استخدام مواد مقاومة للحريق ومقاومة ميكانيكية عالية وأن يتم تهوية وإضاءة المنشآت بشكل ملائم.

غرفة المرجل: تتضمن هذه الغرفة المراجل اللازمة لإنتاج البخار اللازم لعملية الاستخلاص.

المستودع: يضم خزانات وصناديق وأحواض لتخزين الزيت في الداخل بالإضافة لخزانات خارجية فوق الأرض بحيث تكون مجهزة بمواسير ومضخات كافية.

3- طرائق استخلاص زيت البيرين من البيرين

يُعدّ الاستخلاص واحدة من خطوات المعالجة الرئيسية في استرداد وتنقية المكونات المحببة للدسم الموجودة في المواد النباتية، حيث توجد المواد الدسمة في خلايا البذور النباتية الحاملة للزيوت مثل بذور الزيتون وفول الصويا والفول السوداني وتتوضع في النبات بحيث تكون محاطة بطبقة واحدة من الدهون الفوسفورية (phospholipids) مثل الغشاء ومستقرة في الخلية، لذلك تم استخدام العديد من طرائق الاستخراج لاستخلاص الزيت من بذور النباتات.⁽⁴¹⁾

تُعرف عملية الاستخلاص (extraction) كيميائياً بأنها تقنية يتم بموجبها عزل مركب ما من مزيج صلب أو سائل بمذيب مناسب ينحلّ به هذا المركب المراد فصله، حيث يعتمد مبدأ الفصل بالاستخلاص عموماً على علاقة توزع المكونات بين سائلين غير قابلين للامتزاج (الاستخلاص سائل-سائل)، أو على اختلاف قابلية ذوبان المكونات في مذيب ما (الاستخلاص صلب-سائل). يوجد العديد من المذيبات العضوية المعروفة والمستخدمة لاستخلاص المركبات العضوية مثل الهكسان، الإيثانول، إيثر البترول والكلوروفورم.⁽⁴²⁾

3-1- طرائق استخلاص الزيوت التقليدية

3-1-1- طريقة الاستخلاص بالضغط الميكانيكي

يتم استخدام هذه الطريقة لمحتوى زيت أكبر من 22% بالنسبة للوزن الجاف، حيث تعتبر هذه الطريقة من أقدم طرائق الاستخلاص ولهذه الطريقة مساوئ منها:

- ✓ مردود عملية الاستخلاص منخفض.
- ✓ اعتمادها على اليد العاملة بكثرة.
- ✓ استهلاك مرتفع للطاقة.
- ✓ تكلفة أولية عالية للمعدات.⁽⁴³⁾

3-1-2- طريقة الاستخلاص باستخدام المذيبات

تعدّ هذه الطريقة من أكثر طرق الاستخلاص المستخدمة تجارياً للبذور التي تحتوي على نسبة منخفضة من الزيت أقل من 20% بالنسبة للوزن الجاف، ولهذه الطريقة مساوئ منها:

✓ المذيبات المتبقية في الزيوت المستخلصة.

✓ التخلص من النفايات السائلة.

✓ انبعاث المواد المتطايرة في البيئة.⁽⁴³⁾

يُعتبر الهكسان المذيب الأكثر استخداماً لاستخلاص الزيوت النباتية وذلك بسبب سهولة استرجاعه، وطبيعته اللاقطبية، والانخفاض النسبي لحرارة تبخره ونقطة غليانه، بالإضافة إلى قدرته العالية على الانحلالية،⁽⁴⁴⁾ ولكن بقيت وكالة حماية البيئة قلقة للغاية بشأن السلامة والانبعاثات البيئية المرتبطة باستخدام الهكسان وأصدرت لوائح تقييدية لاستخدامات الهكسان وانبعاثاته في الهواء،⁽⁴⁵⁾ لهذا السبب توجّهت الصناعات للبحث عن مذيبات بديلة للهكسان وبالتالي البحث عن تكنولوجيا جديدة "خضراء" لاستخلاص لها ميزات منها زمن استخلاص قصير، انخفاض الاستثمار، انخفاض استهلاك المذيبات، كفاءة الطاقة وزيادة الوقاية من التلوث،⁽⁴⁵⁾ حيث تستخدم الكحولات كمذيبات بديلة، ولكن هذه المذيبات تؤدي إلى استرجاع أقل أثناء عملية الاستخلاص التقليدية،⁽⁴⁶⁾ لذلك تمّ البحث عن طرق استخلاص بديلة مع استخدام مذيب بديل مناسب للطريقة.⁽⁴¹⁾

3-1-2-1-3 الاستخلاص بجهاز سوكلية

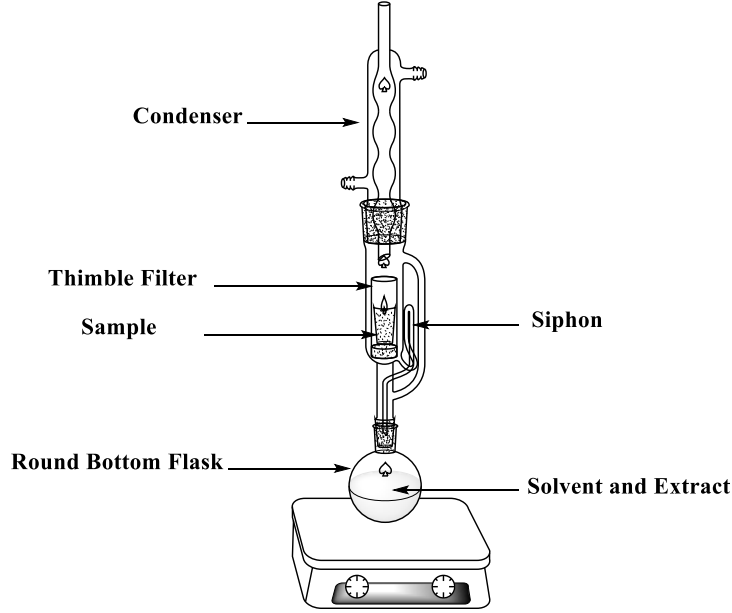
يُستخدم جهاز سوكلية (الشكل رقم 9) لاستخلاص مركب ما من مادة صلبة بمذيب ساخن، ويُستعمل عادةً هذا الجهاز لاستخلاص المركبات العضوية من الأنسجة النباتية أو الحيوانية. يتألف جهاز سوكلية من ثلاثة أجزاء زجاجية متصلة ببعضها البعض بإحكام لمنع تسريب المذيب وهي:

1. دورق الاستخلاص: شكله كروي عادةً.

2. قسم وسطي: وهو الجزء الرئيسي للجهاز، ويتألف من أنبوب طويل مغلق قرب نهايته السفلية بصفيحة توضع فوقها أنبوبة من ورق ترشيح خاص (خرطوشة) تحوي مسحوق

للمادة المراد استخلاصها، وهي تسمح للمذيب بالدخول ضمنها وتمنع المادة الصلبة من الخروج منها.

3. القسم الثالث: وهو مكثف شاقولي عكوس مبرّد بالماء أو الكحول البارد.⁽⁴⁷⁾



الشكل 9: رسم توضيحي لجهاز سوكسليه

يوضع المسحوق المراد استخلاص المادة منه بعد وزنه في خرطوشة الاستخلاص ثم يوضع في قعر الأنبوب الأوسط، بينما يتم وضع المذيب في الدورق مع منظّمات الغليان، ثم يركّب الجهاز مع التأكد من جريان الماء في المكثف ويبدأ التسخين بعد ذلك. يبدأ المذيب بالتبخّر عند الوصول لدرجة الغليان وتصعد أبخرته عبر الأنبوب لتتكاثف في المكثف وتسقط على المسحوق الصلب، حيث ينحلّ بفعل ذلك المركّبات القابلة للانحلال في المذيب والموجودة في المسحوق. يسقط المذيب إلى الدورق عندما يبلغ المحلول مستوى أعلى من المستوى العلوي للأنبوب الرفيع، ثم يتبخّر المذيب من جديد، ويتكثف لتعاد الكثرة مرّات متتالية، وهكذا تتراكم المادة المستخلصة في مذيّب الدورق مع استمرار العملية. تستلزم عملية الاستخلاص نحو (6-8) ساعات، مع الانتباه أنّ زيادة درجة الحرارة ستؤدّي إلى استخلاص زائد لمواد غير مرغوبة.

3-2- الطرائق الحديثة لاستخلاص الزيوت

ظهرت تقنيات جديدة لاستخلاص الزيت على مستوى مخبري،⁽⁴⁸⁾ ومع ذلك لا يوجد حتى يومنا هذا الكثير من الأبحاث التقنية التي تمّ إجراؤها على مستوى صناعي ضخم في جميع أنحاء

العالم فيما يخص تقنيات الاستخلاص الحديثة، لذلك هناك حاجة كبيرة لتحسين فهم آلية الاستخلاص وتوسيع نطاق استخدامها للوصول إلى تطبيقات صناعية أفضل، حيث يُستخدم استخلاص (Soxhlet) كمرجع للمقارنة بين تقنياته التقليدية ونظرائه الجدد.⁽⁴⁹⁾ ويمكن تلخيص أهم طرائق الاستخلاص الحديثة على النحو التالي:

3-2-1- الاستخلاص بمساعدة الأمواج فوق الصوتية (Ultrasound-assisted extraction)

يتراوح تردد الأمواج فوق الصوتية ما بين (20) كيلوهرتز إلى (100) ميغاهرتز، وهو ما يتجاوز نطاق السمع البشري المسموع، حيث تستخدم هذه الأمواج لتحفيز المعالجات المختلفة والتفاعلات الكيميائية.⁽⁵⁰⁾ تتم عملية الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية من خلال خطوتين رئيسيتين، أولاً الانتشار عبر جدار الخلية وثانياً سحب محتويات الخلية بعد كسر القشرة المحيطة. تتمثل المتغيرات الهامة التي تؤثر على عملية الاستخلاص بمحتوى العينة من الرطوبة، نوع المذيب المستخدم، تحضير المادة الخام، درجة الحرارة، الضغط والتكرار، وزمن تطبيق الأمواج فوق الصوتية.⁽⁵¹⁾

تتلخص المزايا الرئيسية لطريقة الاستخلاص:

- ✓ تقليل وقت الاستخلاص.
- ✓ الحصول على مركبات نشطة بيولوجياً.
- ✓ كفاءة استخدام الطاقة والمذيبات.
- ✓ أكثر فعالية أثناء عملية الخلط (المزج).
- ✓ درجات حرارة منخفضة أثناء الاستخلاص.⁽⁵²⁾

3-2-2- الاستخلاص بمساعدة الأمواج الميكروية (Microwave assisted extraction)

طاقة الميكرويف المستخدمة في عملية الاستخلاص هي عبارة عن مجالات كهرومغناطيسية في مجال تردد من (300) ميغاهرتز إلى (300) جيجاهرتز، وهي تتكوّن من ترددات لمجالين متعامدين هما المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي، حيث تقوم الموجات الميكروية باختراق

المواد الحيوية والتفاعل مع الجزيئات القطبية مثل الماء في المواد الحيوية لتوليد الحرارة، ونتيجة لذلك يمكن للموجات الدقيقة تسخين مادة كاملة خلال وقت واحد،⁽⁴¹⁾ ثم تتحول الطاقة الكهرومغناطيسية إلى حرارة بعد التوصيل الأيوني،⁽⁵³⁾ حيث تحافظ الأيونات على اتجاهها على طول مسار الترددات، التي تتغير بشكل متكرر، وبالتالي هذا التصادم والاحتكاك لجزيء ثنائي القطب يؤدي إلى تمزيق القشرة الخارجية أو ما يسمى بجدار الخلية وبالتالي سهولة عملية الاستخلاص.⁽⁴¹⁾

تتسم هذه الطريقة بمزايا يمكن إدراجها على النحو التالي:

- ✓ تقليل زمن الاستخلاص.
- ✓ استخدام كميات قليلة من المذيب.
- ✓ تسخين أسرع للمادة.
- ✓ مردود جيد للاستخلاص.
- ✓ تقليل التدرج الحراري وانخفاض حجم المعدات.⁽⁵⁴⁾

يمكن مقارنة طريقة الاستخلاص باستخدام الميكرويف بطرق الاستخلاص الحديثة بسبب بساطتها وانخفاض تكاليفها، حيث تعدّ طريقة جديدة لاستخلاص المركبات النشطة بيولوجياً،⁽⁵⁵⁾ كما أنها طريقة انتقائية لاستخلاص المركبات العضوية لذلك تمّ تصنيفها بأنها طريقة خضراء كونها تقلل من استخدام المذيبات العضوية.⁽⁵⁶⁾

3-2-3- استخلاص السائل المضغوط (Pressurized liquid extraction)⁽⁵⁷⁾

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تطبيق ضغط عالٍ بين (10) إلى (15) ميغا باسكال على المذيب الملامس للمادة الصلبة المراد استخلاص الزيت منها، حيث يؤدي الضغط المرتفع إلى ارتفاع درجة الحرارة والذي بدوره يؤدي إلى ارتفاع درجة غليان المذيب مما يؤدي إلى انخفاض لزوجة المذيب وبالتالي سهولة انتشاره داخل المادة وزيادة حركية الاستخلاص.⁽⁵⁸⁾ وتتمتع هذه الطريقة بمميزات أهمها المردود الجيد بالإضافة لزمن استخلاص أقل مع استخدام كميات صغيرة من المذيب.⁽⁵⁹⁾

3-2-4- استخلاص السوائل فوق الحرجة (Supercritical fluid extraction)

هذه التقنية هي الأكثر شيوعاً لاستخلاص المركبات النشطة بيولوجياً الحساسة للحرارة، وتمّ استخدام هذه الطريقة بنجاح في التطبيقات البيئية والصيدلانية والبوليميرات،⁽⁶⁰⁾ حيث يُعتبر غاز ثنائي أوكسيد الكربون مذبياً مثالياً لهذه الطريقة.

يمكن تلخيص المتغيرات التي تؤثر على كفاءة الاستخلاص بالنقاط التالية: درجة الحرارة، الضغط، حجم الجسيمات، محتوى الرطوبة، وقت الاستخلاص، معدل تدفق غاز ثنائي أوكسيد الكربون، ونسبة المذيب.⁽⁶¹⁾ وتواجه هذه الطريقة مشكلة تسويقية على المستوى التجاري بسبب ارتفاع تكلفة الاستثمار الأولي وبشكل خاص ثمن المعدات والأجهزة.⁽⁶²⁾

مزايا استخدام السوائل فوق الحرجة في الاستخلاص:

- ✓ معامل انتشار أعلى ولزوجة أقل.
- ✓ تؤثر سطحي أقل من المذيب السائل مما يساهم في اختراق أكبر للعينة وانتقال أكبر للكتلة.
- ✓ تقليل زمن الاستخلاص.
- ✓ صديقة للبيئة.
- ✓ انتقائية أعلى من حالة استخدام مذيب سائل.
- ✓ تعمل عند درجة حرارة الغرفة.
- ✓ إعادة تدوير واستخدام السوائل فوق الحرجة وبالتالي تقليل النفايات الناتجة.⁽⁴¹⁾

4- التحدّيات المستقبلية في أبحاث تكنولوجيا الاستخلاص الحديثة

على الرغم من تفوق تقنيات الاستخلاص الحديثة على التقنيات التقليدية الموجودة لا تزال معظم هذه التقنيات تُجرى بنجاح في المختبر وعلى مستوى الدفعة الصغيرة، وتتركز بشكل أساسي على استخلاص المركبات خارج الخلية مثل الزيوت الأساسية ومركبات الفينول، لكن لم يتم إجراء أي بحث مخبري فيما يتعلق باستخلاص مركبات محبّة للدهون داخل الخلايا، حيث يجب تدمير جدار الخلية في البداية، ومن ثمّ تتم عملية الاستخلاص، لذلك تكون تقنيات عمليات الاستخلاص الجديدة هي أنظمة ديناميكية حرارية معقّدة ذات تكاليف رأسمالية أعلى، حيث تواجه

تحديات التصميم الهندسي لأنظمة الاستخراج الجديدة. من هنا يمكن أن توفر نمذجة عمليات الاستخلاص الجديدة فهماً أفضل للرؤية الثاقبة لآليات الاستخلاص وإزالة الحواجز التقنية وتحسين تصميم وتوسيع أنظمة الاستخلاص الجديدة لتطبيقاتها الصناعية.⁽⁴¹⁾

5- البوليميرات المشتركة والمطعمّة ذات المنشأ النباتي (مبّرر البحث)

5-1- تعريف

تُشتقّ البوليميرات المشتركة من نوعين أو أكثر من الوحدات البنوية (المونوميرات) التي تتحدّ بعملية بلمرة مشتركة لتشكيل منتج جديد بخواص جديدة، ومن أهم هذه البوليميرات التجارية بوليمير الأكريلونيتريل-بوتادين-ستيرين (ABS)،⁽⁶³⁾ وبوليمير ستايرين-بوتادين (SBR)، وبوليمير ستيرين-إيزوبرين-ستيرين (SIS)، والمطاط النتريلي.

تتمتع البوليميرات المشتركة (Copolymer) عموماً بخصائص بنيوية وفيزيائية وميكانيكية مميّزة لاحتوائها على نوعين أو أكثر من المونوميرات، وتتفوق بذلك على مواصفات البوليميرات المكوّنة من مونومير وحيد فقط (Homopolymer)، ولذلك يتم اصطناعها انطلاقاً من مصادر مختلفة (طبيعية أو مصنّعة) وتطويرها للحصول على مواصفات معدّلة وجديدة تكسبها القدرة على الدخول في تطبيقات مفيدة ضمن مضمار علم المواد.

المواد البلاستيكية أو البلاستيك عبارة عن بوليمرات عضوية اصطناعية ذات كتلة جزيئية عالية مشقّعة من المنتجات القائمة على البتروكيماويات، وتستخدم هذه البوليمرات التركيبية القائمة على البتروكيماويات على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من مواد التعبئة والتغليف وفي مختلف الصناعات مثل السيارات والطيران وما إلى ذلك العشرات من المواد البلاستيكية الاصطناعية المختلفة.⁽⁶⁴⁾ من هنا تظهر مشاكل عديدة مرتبطة بالبلاستيك مثل السميّة، وطول العمر، والتكلفة، وإطلاق العديد من الانبعاثات السامة أثناء المعالجة، وتصبح هذه المواد مصدراً رئيسياً للنفايات بعد استخدامها بسبب ضعف تحلّلها البيولوجي،⁽⁶⁵⁾ لذلك أدى تأثير هذه المواد البلاستيكية المهملّة على البيئة إلى توجيه البحث نحو استخدام المواد الخام ذات الأساس الطبيعي مثل النشاء والمواد السيللوزية والبروتينات لتطوير المواد البلاستيكية التي تتحلّل بسرعة أكبر في البيئة.

5-2- تطعيم البوليميرات

تعتبر عملية تطعيم البوليميرات الطبيعية إحدى أهم تقنيات تحضير البوليميرات المشتركة، حيث تتم عملية الاصطناع بطرائق مختلفة لعلّ من أهمها البلمرة بالجذور الحرّة وفق تفاعلات أكسدة-إرجاع، وباستخدام أمواج مختلفة مثل أشعة المايكرويف أو أشعة غاما أو الحزم الالكترونية أو الأمواج فوق الصوتية، وذلك لتأمين الطاقة اللازمة لتوليد الجذور الحرة ونشر الطاقة الحرارية الملائمة للتفاعل بصورة متزامنة، وبالتالي تتيح الحصول على درجة تطعيم عالية مقارنةً بغيرها من الطرائق الكلاسيكية.

تكتسب البوليميرات الحيوية المطعّمة اهتماماً وتقديراً في جميع أنحاء العالم بسبب مخاوف الصّحة والسلامة والآثار البيئية المرتبطة بالبوليميرات الاصطناعية التقليدية، حيث تتسم البوليميرات الحيوية بكونها متجدّدة، قابلة للتحلّل البيولوجي وصديقة للبيئة،⁽⁶⁶⁾ كما أصبح إنتاجها عرضاً قابلاً للتطبيق مع تطوّر التقنيات الحديثة حالياً.

يعدّ استخدام الموارد المتجدّدة لتحضير مواد جديدة خياراً بديلاً للحدّ من الطلب على المواد الأحفورية، لذلك تعتبر الزيوت النباتية مصادر حيوية متجدّدة ومتوفّرة بكثرة،⁽⁶⁷⁾ ولعلّ أهم مزايا استخدام الزيوت النباتية كمصدر للبوليميرات تتمثّل بالنقاط التالية:

- ✓ تُعتبر البوليميرات القائمة على الزيوت النباتية أكثر أماناً من الناحية البيئية وذلك بسبب قدرتها على التحلّل جزئياً وأحياناً بالكامل.
- ✓ تُعتبر الزيوت النباتية أرخص في الاستخلاص من المواد القائمة على البترول.
- ✓ غير مكلفة نسبياً، متوفّرة تجارياً، ومعظمها غير سامّ للبشر.
- ✓ الزيوت النباتية أكثر وفرة مقارنةً مع المواد الأحفورية في بعض الدول.⁽⁶⁸⁾
- ✓ تحتوي الزيوت النباتية على العديد من المجموعات النشطة مثل الروابط المزدوجة ومجموعات الكربوكسيل والتي يمكن تعديلها كيميائياً لإنتاج بوليميرات ذات خصائص مرغوبة.

تحتوي الحموض الكربوكسيلية الموجودة في الزيوت النباتية على درجات مختلفة من الإشباع وعدم الإشباع، لذلك لا يمكن استخدام هذه الزيوت المستخلصة بشكلها الخام قبل إجراء بعض

التعديلات على الروابط المزدوجة غير المشبعة للتفاعل مع المونوميرات الأخرى لأن الهدف من التعديل إرفاق وظائف مترابطة مع الحموض الكربوكسيلية من أجل الحصول على مادة حرارية مترابطة عبر المعالجة، كما يحدّد مستوى عدم التشبع للحموض الكربوكسيلية نوع البلمرة التي يجب إجراؤها.

تمّ دمج كل من الألياف الاصطناعية والألياف الطبيعية في أنواع مختلفة من الزيوت النباتية، وتعتبر الألياف الزجاجية هي التعزيز الأكثر استخداماً في مجال علوم البوليميرات لما لها من خصائص ميكانيكية عالية مقارنةً بالألياف الطبيعية، ومع ذلك فإنّ الألياف الاصطناعية باهظة الثمن نسبياً وليست قابلة للتجديد حيوياً، ومن ناحية أخرى الألياف الطبيعية مثل ألياف السيلولوز وألياف القنب وغيرها رخيصة نسبياً وقابلة للتجديد بيولوجياً ولكن لها عيوب مثل الخصائص الميكانيكية المنخفضة وكونها محبّة للماء.

6- الدراسة المرجعية

يعتبر البيرين المنتج الثانوي الصلب والرئيسي في معالجة زيت الزيتون، وقد بدأ يتطوّر بشكل كبير مع مطلع القرن الحالي بسبب النقص التكنولوجي الذي شهدته معاصر الزيتون آنذاك. ترخر المراجع العلمية بدراسات حول إيجاد استراتيجية متكاملة في صناعة زيت الزيتون وذلك بعد الركود الذي عانت منه عام (2001)، بالإضافة إلى عرض طرائق الاستخلاص الفيزيائي، والاستخلاص بالمذيبات، ومناقشة تأثير طريقة الاستخلاص والمعالجات التكنولوجية على التركيب الكيميائي لزيت البيرين.⁽⁶⁹⁾

تمّ نشر دراسة عام (2006) من قبل (Antonopoulos) وزملائه حول معالجات زيت الزيتون في الصناعات الغذائية والتي تم إدخالها في نهاية القرن التاسع عشر في حين تمّ إجراء الكثير من التعديلات عليها منذ ذلك الحين، ولعلّ من أهمّ خطوات معالجة وتكرير زيت الزيتون: الترقيد، التعديل، القصر وإزالة الروائح الكريهة. تُعتبر المحافظة على التراكيز الضئيلة لبعض المركبات الفعّالة في زيت الزيتون مثل البولي فينول والتوكوفيرول خلال عمليات التكرير من المشاكل التي تواجه هذه المعالجات، ممّا اضطرّ مصنّعي المعدّات الخاصة بهذه المعالجات إلى ابتكار طرائق جديدة لضبط ذلك وتأمين المتطلّبات البيئية الصارمة وتحقيق التوازن مع تكاليف

التصنيع. وتُعتبر الإزالة الكاملة للمركبات الهيدروكربونية العطرية متعدّدة الحلقات أثناء عملية تكرير زيت البيرين وعمليات التقطير من المجالات المهمّة للبحث والتطوير ضمن هذا المضمار.⁽⁷⁰⁾

قام العالم (Khalid M. Tawarah) في عام (2018) بدراسة حول استخدام البيرين الخام للتدفئة المنزلية في الأردن، حيث تمّ سابقاً تجنّب استخدامه على نطاق واسع للتدفئة بسبب مشاكل الرائحة، وصعوبات تخصّ مساحات التخزين، بالإضافة لعدم توفّر مراحل مناسبة في السوق المحليّة، وتأمين الوقود السائل بأسعار مقبولة للغاية في ذلك الوقت. لا يمكن حالياً التخلّص من النفايات الصلبة لمعاصر الزيتون بشكل عشوائي من قبل أصحاب المعاصر، حيث أصبح استخدام البيرين في التدفئة من الممارسات المفضّلة اقتصادياً في بعض الدول التي يتوفّر في أسواقها مراحل مصنّعة محلياً أو مستوردة ملائمة لاحتراق الكتلة الحيوية لأغراض التدفئة المركزية.⁽⁷¹⁾

6-1-1- استخلاص زيت البيرين باستخدام المذيبات

يستخدم الهكسان بالعموم لاستخلاص زيت البيرين بسبب: انخفاض الحرارة الكامنة لتبخّره، قابلية الذوبان الكاملة مع الزيت، انخفاض قابلية التآكل، سهولة الاسترجاع، وعدم الامتزاج بالماء، ومع ذلك هناك أيضاً عيوب واضحة لاستخدامه خاصّةً فيما يتعلّق بقضايا البيئة والسلامة والصحة. تم ذكر العديد من المذيبات البديلة في الأدبيّات العلمية لتحل محل الهكسان في استخلاص الزيوت النباتية لعلّ من أهمّها استخدام ثلاثي كلورو إيثيلين، ن-هبتان، إيثانول، إيزوبروبانول ونظامي البروبانول، من الملاحظ أنّ الإيثانول مذيب واعد من بين المذيبات آفغة الذكر ليس فقط لاستخراج الزيت من البذور والثمار والبيرين ولكن أيضاً للمركبات الفعّالة حيويّاً والمرافقة للزيت مثل مركبات البولي فينول.⁽⁷²⁾

6-1-1-1- الاستخلاص باستخدام الإيثانول

تمّ استخدام الإيثانول بالقرب من نقطة الغليان في عام (2006) كحل بديل للهكسان المعروف كمذيب تقليدي لعمليات الاستخلاص، حيث تم إجراء الاستخلاص في مفاعل (batch reactor)، بمرودود ازداد بشكل متناسب عندما تمّت إضافة حمض الخل إلى الإيثانول. تمّ الحصول على المرودود الأمثل للعملية بمحلول (1.6 مول/لتر) من الحمض في الإيثانول، ولوحظت زيادة بنسبة

(10.68%) في إجمالي الزيت مقارنة باستخدام الإيثانول (96%)، حيث كانت الزيوت التي تمّ الحصول عليها غنيّة بالمكوّنات غير القابلة للتصبنّ والفوسفوليبيدات والحموض الدسمة غير المشبعة والتي كان حمض الأوليك هو العنصر الأكثر وفرةً فيها، كما تمّ العثور على كمية لا تذكر من البروتينات في البيرين.⁽⁷³⁾

قام العالم Meziane وزملاؤه بدراسة إحصائية (Factorial experiment) لأربعة متغيّرات وتأثيرها على استخلاص الزيت من البيرين باستخدام الإيثانول بنسبة (96%)، ضمن مفاعل أسطواناني (isothermal cylindrical reactor) مزوّد بمحرّك ميكانيكي ومكثّف. وتضمّنت المتغيّرات حجم دقائق البيرين ودرجة الحرارة ووقت الاستخلاص ونسبة المذيب للعينة، وأظهرت النتائج أنّ كمية الزيت المستخلصة تعتمد على جميع المتغيّرات السابقة حيث كان لحجم الدقائق التأثير الأكثر وضوحاً يليه درجة الحرارة ثمّ زمن الاستخلاص وأخيراً نسبة المذيب للمادة الصلبة. أظهرت البيانات التجريبية للدراسة والنتائج توافقاً جيداً مع مخرجات النموذج الإحصائي.⁽⁷⁴⁾

تمّت دراسة الخواص الحركية والترموديناميكية لعملية استخلاص الزيت من البيرين باستخدام الإيثانول (96%) لنسب مختلفة من المذيبات إلى المواد الصلبة ودرجات الحرارة عام (2008) من قبل (Meziane and Kadi)، حيث ازداد مردود استخلاص الزيت مع زيادة زمن التماس، ونسبة المذيبات إلى المواد الصلبة ودرجة حرارة الاستخلاص. وأظهرت نتائج الدراسة الحركية توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية، والتي تمّ إنتاجها بواسطة نموذج (So and Macdonald) وهو نموذج يتضمّن آليتين رئيسيتين لاستخلاص الزيت: عملية الغسيل وعملية الانتشار مع مرحلتين، إضافةً لذلك كشفت الدراسة الترموديناميكية لعملية الاستخلاص عن قيمٍ إيجابية للتغيّرات في الأنتالبية والأنتروبية وقيمٍ سلبية للتغيّر في الطاقة الحرّة.⁽⁷⁵⁾

تم تطبيق استخلاص المذيبات السائلة التقليدية في عام (2017) تحت ظروف مختلفة لـ (درجة الحموضة /درجة الحرارة/ الزمن) على نفايات معاصر زيت الزيتون الناتجة بعد عملية استخلاص الزيت ثنائية الطور. من بين المذيبات الغذائية المختلفة، تم انتقاء الإيثانول (60%) كمذيب أنسب لاستخلاص المركبات الفينولية من البيرين بعد إجراء عملية أمثلة للشروط التجريبية: 120 دقيقة مع تحريك، 70 درجة مئوية، 120 دقيقة عند نسبة المذيب إلى العينة 5: 1 (v / w). تم التحقق أيضاً من صحة طريقة التحليل (RP-HPLC-DAD) السريعة والبسيطة

وتبين أنها مناسبة لقياس كمية كبيرة من مركبات البولي فينول الفعالة حيويًا في مستخلصات البيرين، حيث كانت نسبة مركب الأولوروبين أعلى قيمة بمتوسط قدره (115.14±0.19 mg/kg) في البيرين الطازج.⁽⁷⁶⁾

6-1-2- الاستخلاص باستخدام الهكسان

تمّ منذ العام 1991 دراسة اثنتين من طرائق الاستخلاص لزيت الزيتون من البيرين والمقارنة بينهما وهما الاستخلاص بنقع العينة عند درجة حرارة الغرفة وإضافة حمض الخل دون وجود تسخين، والاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه، وقد أظهرت النتائج أنّ إضافة القليل من حمض الخل إلى الهكسان يحسّن مردود الزيت بالمقارنة مع الاستخلاص دون إضافة الحمض إلا أنّ الزيت المستخلص يحتوي على حموضة أعلى قليلاً في هذه الحالة.⁽⁷⁷⁾

تُرَكِّز الدراسة المنفذة عام (1997) على متابعة تقدّم عملية الأكسدة خلال المراحل الصناعية لتجفيف البيرين والخطوة اللاحقة لاستخلاص زيت البيرين الخام بالمذيب، حيث تمّ استخدام كلٍّ من كروماتوغرافيا عمود هلام السيليكا وكروماتوغرافيا الاستبعاد عالية الأداء لهذا الغرض، وقد أظهرت البيانات التي تمّ الحصول عليها أنّ معظم تفاعلات الأكسدة تحدث أثناء التجفيف الصناعي للبيرين بمتوسط زيادة بنسبة (35%) في الدسم الثلاثية المؤكسدة بينما لم يلاحظ أي زيادة ذات دلالة إحصائية في الحموض ثلاثية الغليسريد. وبينت الدراسة أنّ الاستخلاص اللاحق للزيت بالمذيب وإزالة آثار الهكسان التجاري لتحضير زيت البيرين الخام لا يتطلّب زيادة كبيرة في الأكسدة، بل تتوافق بتغير درجة الأكسدة نظراً لوجود زيادة في الدسم ثلاثية الغليسريد والتي بلغت في المتوسط (0.32%)، وفي منتجات الأكسدة الثانوية، كما كان التحلّل المائي لزيت البيرين الخام بشكل خاص مرتفعاً بمتوسط قيمة للحموض الدسمة الحرّة بنسبة (9.24%) والدسم الثنائية (5.75%).⁽⁷⁸⁾

في عام (2013) تمّ إجراء الاستخلاص الكيميائي لزيت الزيتون من عينة الزيتون الطبيعية والمجفّفة (التي تمّ الحصول عليها من معصرة اليرموك، إربد، الأردن) باستخدام مذيبات عضوية مختلفة مثل الهكسان، الإيثانول، إيثر البترول، كحول إيزوبروبيلي، ورباعي كلوريد الكربون باستخدام جهاز الاستخلاص Soxhlet extractor، حيث تمّ تجفيف جميع عينات البيرين جيداً في فرن قبل استخدامها في تجارب الاستخلاص، تبين بالدراسة أنّ الهكسان هو أفضل مذيب

للاستخلاص بمرود زيت بنسبة 7.5% من البيرين الطبيعي و 12.7% من العينات المجففة. وتمت زيادة مردود الزيت حتى 16% عن طريق نقع عينات من البيرين لمدة 24 ساعة بمحلول كلوريد الصوديوم المائي (2M)، فيما عزز استخدام مركب (monooleat sorbitan) مع الهكسان من مردود عملية الاستخلاص عند تراكيز عالية لمعامل التوتّر السطحي (أفضل مردود عند التركيز 0.019M)، وبيّنت الدراسة زيادة مردود الاستخلاص مع انخفاض حجم حبيبات البيرين، كما كان لنسبة المذيبات إلى المواد الصلبة تأثير ملحوظ على إنتاجية الزيت خصيصاً عند النسبة (20:1) من نسبة الهكسان إلى البيرين.⁽⁷⁹⁾

تمّ أيضاً في عام (2013) تطبيق منهجية إحصائية تجمع بين طريقتين (Plackett - Burman) و (Box - Behnken) لتحسين عملية استخلاص الزيت من البيرين باستخدام الهكسان كمذيب. وتمّ استخدام الطريقة الأولى بدايةً لتقييم آثار خمسة متغيرات مستقلة على مردود استخلاص الزيت، حيث تم تحديد المتغيرات المستقلة المؤثرة على عملية الاستخلاص وهي: درجة حرارة الاستخلاص ووقت التلامس ونسبة المذيبات إلى المواد الصلبة ومحتوى الرطوبة في البيرين، فيما تمّت أمثلة هذه العوامل بشكل أكبر اعتماداً على الطريقة الثانية. يمكن إدراج الشروط المثلى كما يلي: درجة حرارة الاستخلاص عند (33) درجة مئوية، وقت التلامس عند (10) دقائق، ونسبة المذيبات إلى المواد الصلبة عند (3.5 مل / غ)، محتوى الرطوبة عند (13%). وتمّ الحصول على قيمة تجريبية للمردود (5.98%) في هذه الظروف المثلى، والتي تتوافق مع القيمة النظرية، التي تنبأ بها النموذج (5.80%).⁽⁸⁰⁾

تم استخدام استخلاص المذيبات المدعومة بالأشعة الميكروية (MASE) من قبل Kadi et al في عام (2016) وذلك لاستعادة بقايا الزيت من البيرين باستخدام الهكسان الحمضي، حيث أظهرت النتائج التي تمّ الحصول عليها أنّ الوقت ومحتوى حمض الخل في الهكسان وطاقة الإشعاع كشفت عن تأثير إيجابي على أداء استخلاص زيت البيرين، حيث تمّ استخدام استطاعتين إشعاعيتين (170 and 510W)، وكان مردود الزيت الذي تم الحصول عليه عند الاستطاعة (510 W) أعلى بقليل من تلك المقابلة لـ (170 W)، بينما كان وقت الاستخلاص الأمثل ومحتوى حمض الخل في الهكسان هو 1.5 دقيقة و 5.0% على التوالي عند كلا الاستطاعتين. وانخفضت جودة الزيت المستخلص بسبب وجود حمض الخل في الهكسان وقوة

تشعيع الميكرويف، ولكن على الرغم من جودتها المنخفضة يمكن توظيف مثل هذه الزيوت الغنية بالبوليفينول في الاستخدامات غير الغذائية مثل مستحضرات التجميل وصناعة الصابون والصيدلة.⁽⁸¹⁾

أيضاً في عام (2016) تمّ إتمام عملية استخلاص المذيبات بمساعدة أمواج الميكرويف من البيرين الرطب ومقارنتها مع طريقة الاستخلاص الصناعية التقليدية. وكانت هذه المحاولة هي المحاولة الأولى لاستخلاص الزيت من البيرين الرطب مباشرةً ضمن وعاء مغلق لجهاز الميكرويف وتحت الضغط، حيث تمّ توظيف طريقة إحصائية (Response surface methodology, RSM) لتحليل آثار المتغيرات على مردود الاستخلاص بشكل منفرد وعلاقة هذه المتغيرات مع بعضها البعض. وأظهرت نتائج تحليل RSM أنّ ظروف الاستخلاص المثلى كانت: استطاعة التشعيع (287 W) وبزمن (16) دقيقة ونسبة المذيب إلى العينة (1:10)، وعلى الرغم من الاستخلاص من البيرين الرطب في الميكرويف، إلا أنّ مردود الزيت (6.85 غ / 100 غ مادة جافة) كان أعلى من إنتاجية الزيت المستخلص بالطريقة التقليدية من البيرين الجاف، وقد وجد أنّ محتوى الفينولات الكلي وكمية مركّب التوكوفيرول كانت أعلى، بينما كانت قيمة البيروكسيد ومحتوى الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات أقلّ في استخلاص المذيبات بمساعدة الميكرويف مقارنةً بالطريقة التقليدية.⁽⁸²⁾

تم إنجاز دراسة حركية في عام (2018) لاستخلاص الزيت من البيرين والمواد غير القابلة للتصبن وذلك في درجات حرارة مختلفة (40، 50، و 60 درجة مئوية)، ونسبة صلب/سائل (1 - 1/12 g mL⁻¹، 1/8، and 1/4)، وسرعة التحريك (100، 400، و 800 دورة في الدقيقة). تمّ استخلاص البيرين المطحون باستخدام الهكسان في أريئة مخروطية مثبتة عليها مكثف للتقطير المرتد وموضوعة في حمام يتمّ التحكم فيه حرارياً. وتمّ اختبار نموذجين لتنفيذ دراستين حركيتين لوصف عملية استخلاص الزيت والمواد غير القابلة للتصبن، وربط المعطيات التجريبية مع بعضها بشكل مناسب. وأظهرت القيم العالية لدرجة الحرارة، والنسبة صلب/سائل، وسرعة التحريك ازدياداً في مردود استخلاص الزيت والمواد غير القابلة للتصبن وبالتالي معاملات نقل الكتلة على مستويات مختلفة. في ظلّ شروط متشابهة، تمّت زيادة مردود الزيت في نموذجي

الدراستين الحركيتين بمعامل يبلغ تقريباً (1.096 و 1.054) لكل ارتفاع في درجة الحرارة بمقدار (10) درجات مئوية.⁽⁸³⁾

6-2- استخدام الحموض الدسمة في تطعيم البوليميرات الطبيعية

أصبحت حالياً عملية تطعيم البوليميرات الطبيعية السكرية (ألجينات الصوديوم-سيللوز-نشاء) مورداً هاماً لتطوير العديد من المواد المتقدمة التي تمتلك تطبيقات صناعية مختلفة، حيث تركّز معظم المجموعات البحثية المهمة بالكيمياء الخضراء لاستثمار المخلفات الناتجة عن بعض التطبيقات الزراعية أو الصناعية في عمليات التطعيم سابقة الذكر، وبذلك تكون الفائدة مضاعفة، حيث يمكن الاستفادة من هذه المخلفات بتعديل الخواص الوظيفية للبوليميرات آنفة الذكر، وبالتالي تفسح المجال لاستثمارها في تطبيقات صناعية مختلفة بالإضافة إلى إمكانية توظيفها في معالجات بيئية لإزالة الملوثات الناتجة عن النشاطات البشرية المختلفة.

تعالت الأصوات في العقدين الأخيرين فيما يتعلق بالقضايا المتعلقة بالصحة وسياسات حماية البيئة الصارمة والبحث عن الاستدامة والتجديد، بالإضافة لتطوير مواد عالية الأداء للتطبيقات التقنية وبدائل فعالة من حيث التكلفة،⁽⁸⁴⁾ ممّا أدى إلى أبحاث مكثّفة لإنتاج البوليميرات من زيوت البذور النباتية والتحوّل في التركيز على تحضير البوليميرات القائمة على المواد التقليدية المشتقة من البتروكيمياويات مثل الفينول فورم ألدهيد، راتنج الإيبوكسي، البولي يوريثين، راتنج البولي إستر غير المشبع...إلخ.

تمّ في عام (2007) إجراء تعديل كيميائي على بنية النشاء باستخدام تقنية التطعيم بحموض دسمة ذات سلاسل جانبية طويلة (حمض الأوليك- حمض الستريك) بوجود مركب فوق كبريتات البوتاسيوم كحفاز، حيث أثبتت عملية التطعيم بأطياف تحت الأحمر، كما تمّت دراسة الخواص الحرارية للمنتجات واستثمارها في التشابك مع مركب فوسفات ثلاثية الصوديوم لتشكيل جسيمات نانوية. وعرضت الدراسة خواص الجسيمات النانوية المحضرة من حيث الحجم والشكل، كما أظهرت إمكانية توظيف هذه الجسيمات في إيصال عقار إندوميثاسين (مضاد التهاب لا ستيرويدي) عن طريق الفم وتحريره بشكل منتظم.⁽⁸⁵⁾

أثبتت تجارب أجريت عام (2015) النجاح في اصطناع إستر الأوليات لألجينات الصوديوم وفق تفاعل أسترة تبادلية (Transesterification) انطلاقاً من ميتيل أوليات، حيث تم استثمار المنتج في تشكيل جسيمات نانوية لتغليف مادة الكركم بتأثير الأمواج فوق الصوتية وفق تقنية التجميع الذاتي (Self-Assembly). وأظهرت بيانات الدراسة إمكانية تطبيق الجسيمات النانوية المحضرة كنظام فعّال لإيصال الدواء وفق آلية التحرير البطيء، وذلك بعد المقارنة وإثبات تفوقها على الكركم الحرّ من حيث تحسين قابلية الذوبان في الأوساط المائية وتعزيز الفعالية في تثبيط بعض الخلايا السرطانية.⁽⁸⁶⁾

في عام (2016) تمّ تطعيم حمض الأوليك على السيللوز المستخلص من قشور الشعير لتشكيل بوليمير مشترك بنسبة تطعيم وصلت لحوالي 55%، حيث تمّت أمثلة شروط التفاعل على النحو التالي: مذيب التفاعل مزيج (ماء/ثنائي ميتيل سلفوكسيد) بدرجة حرارة (45 °م) خلال ساعتين ونصف وبوجود مبادر مكون من ملحي الأمونيوم والبوتاسيوم لفوق الكبريتات. وتضمّنت الدراسة توصيفاً لعينات قشور الشعير المستخلصة قبل وبعد إجراء عملية التطعيم وذلك بالتقانات التحليلية التالية (FT-IR, X-RD, SEM and TG/DTA)، كما تمّ إثبات التحول في ألفة البوليمير المطعم للماء بدراسة الإنتاجية وامتصاص الرطوبة. وتمّ استخدام البوليمرات المشتركة المطعمة كمواد تقوية في أفلام مركبة مع بوليمير بولي فينيل الكحول مما أدى إلى تحسين الخواص الميكانيكية.⁽⁸⁷⁾

بصورة مشابهة لما سبق، تمّ في عام (2019) بلمرة النشاء بالتطعيم بواسطة حمض الأوليك ضمن مزيج (ماء/ثنائي ميتيل سلفوكسيد) وبوجود مبادرات مثل فوق كبريتات الأمونيوم أو البوتاسيوم، حيث تسبب هذا التعديل في إحداث تغييرات فيزيائية كيميائية وتعديلات على سطح النشاء والتي تم رصدها بالتقانات التحليلية التالية (FT-IR, X-RD, SEM and TG/DTA). وتمّت مقارنة الخواص الميكانيكية وقابلية المقاومة للماء لأفلام مصنّعة من مزيج (النشاء المطعم، PVA) ومزيج (النشاء غير المعالج، PVA)، حيث أظهرت الأفلام من النوع الأول مزايا أفضل مما يتيح توظيفها صناعياً في عمليات التغليف بالمشاركة مع بوليميرات أخرى.⁽⁸⁸⁾

1- الهدف

ينتج سنوياً عن عمليات عصر ثمار الزيتون في المعاصر كميات كبيرة من البيرين والتي ينتج عنها كميات من زيت البيرين الذي يتم استخلاصه لاستخدام معظمه في صناعة الصابون، ولكنه يباع بأسعار منخفضة مقارنةً بسعر زيت الزيتون البكر.

على ضوء ما سبق، وانطلاقاً من المنهجية المتبعة في مخبر الطاقات المتجددة في الاستفادة من النفايات المختلفة وتحويلها إلى منتج ذي قيمة عالية، يهتمّ البحث الحالي بتدوير النفايات الصلبة لمعاصر الزيتون (البيرين)، حيث تمّ سابقاً تدوير النفايات المتعلقة بزيوت القلي والدهون النفاية وتحويلها إلى ديزل حيوي⁽⁸⁹⁾. وتفتقر الدراسات المرجعية محلياً لأبحاث علمية تحدد الطريقة الأفضل من الناحيتين التطبيقية والاقتصادية لاستخلاص زيت البيرين، ولذلك تركّز هذه الدراسة على سبر وانتقاء طريقة الاستخلاص الأنجع وتعرض أمثلة للشروط التجريبية الموافقة بدقة. وتتاول العديد من الدراسات في مجال الكيمياء الخضراء عالمياً إمكانية استثمار زيت البيرين بعد حلمته إلى الحموض الدسمة أحادية الوظيفة الغنية بجمض الأوليك في تطبيقات عملية تتدرج ضمن علم المواد وبشكل خاص تخليق بوليميرات قابلة للتحلل الحيوي، وذلك من خلال إدخال هذه الحموض الدسمة في عمليات تطعيم على بوليميرات طبيعية (ركازات سكرية بالمجمل) لتعديل خواصها البنوية والميكانيكية وبالتالي إمكانية استثمارها في تطبيقات صناعية حديثة ومفيدة.

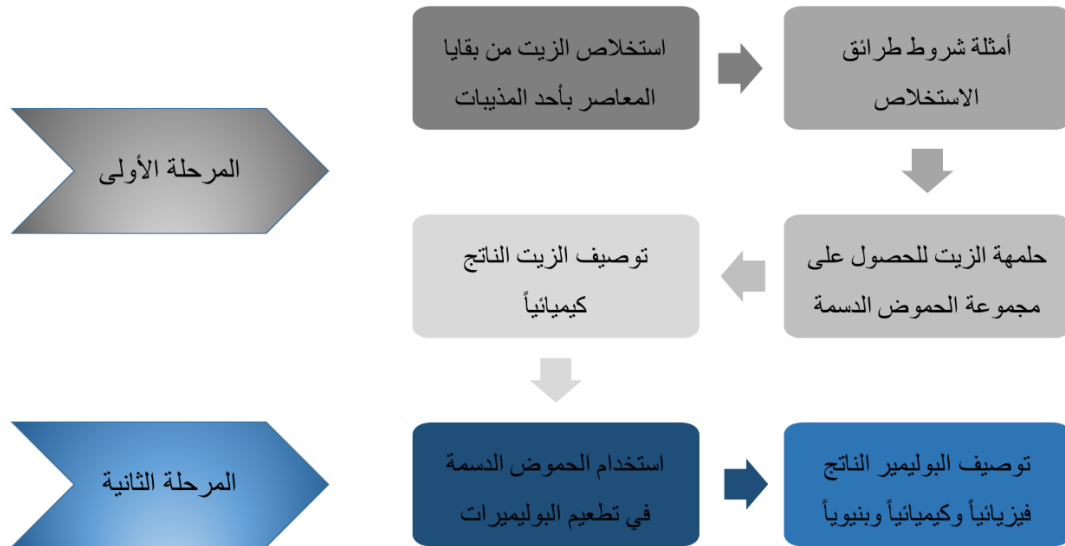
على ضوء ما سبق يمكن اختصار النقاط الرئيسية التي يهدف هذا البحث إلى عرضها ومناقشتها كالتالي:

- ✓ اختبار أهم طرائق استخلاص زيت البيرين الخام بالمذيبات (هكسان، إيثر البترول، إيثانول) من بقايا معاصر زيت الزيتون محلياً.
- ✓ اعتماد طريقة الاستخلاص الأفضل وأمثلة الشروط التجريبية الموافقة.
- ✓ استثمار مخرجات نتائج تجارب الاستخلاص لتطوير الطرائق المعتمدة محلياً وتقديم نموذج لطريقة جديدة.

- ✓ حلمة زيت البيرين المؤلف من غليسيريدات ثلاثية للحموض الدسمة للحصول على الحموض الدسمة أحادية الوظيفة الموافقة والغنية بحمض الأوليك.
- ✓ استخدام مزيج الحموض الدسمة وفي مقدّمها حمض الأوليك الموجود في زيت البيرين للحصول على بوليمير قابل للتحلل الحيوي.
- ✓ استثمار البوليمير القابل للتحلل حيويًا في تطبيق عملي مناسب.

2- مخطّط العمل

يوضّح الشكل أدناه المخطّط العام للعمل وفق هذه الدراسة والذي يتألّف من مرحلتين رئيسيتين على النحو التالي:



الشكل 10: مخطّط العمل

1- التجهيزات المستخدمة في البحث

الجدول 2: التجهيزات المستخدمة

اسم الجهاز باللغة العربية	طراز الجهاز
جهاز الاستخلاص سوكلية	Soxhlet Apparatus
جهاز مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورييه	Germany,Ettlingen,Bruker,Vector22
جهاز الانعراج بالأشعة السينية	X-ray Diffractometer (PHILIPS PW3710)
المجهر الالكتروني الماسح	Republic,Czech,Brno,TESCAN,VEGA, VEGA II SEM instrument
فرن الأمواج الميكروية	Jordan,Kor-180A, Daewoo
جهاز تحريك بالأمواج فوق الصوتية	Germany Elma Transsonic T660
جهاز التحليل الحراري الانتالبي التفاضلي الماسح	Differential Scanning Calorimetry
جهاز اختبار الشد الميكانيكي	Equipment Jinan Kason Testing WDW-50
خلّاط ميكانيكي	Germany,RZR 2020, Heidol
فرن التجفيف	PROLAPO
ميزان تقني الكتروني	M054-E089A,SHIMADZU
تجهيزات زجاجية وأدوات وزن	-
جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC	GC-2014,SHIMADZU,GF-E15-01
المطحنة الدوّارة ذات الكرات	Retsch-PM400

2- طرائق العمل

2-1-1- الاستخلاص

يهدف هذا الجزء من العمل البحثي إلى عرض طريقة سهلة واقتصادية في استخلاص زيت البيرين من البيرين.

2-1-1- مواد البحث

الجدول 3: المواد المستخدمة

الشركة	النقاوة	اسم المادة بالانكليزي	اسم المادة بالعربي
-	تجاري	Hexane	الهكسان
-	تجاري	Ethanol	الإيثانول
-	تجاري	Petroleum ether	إيثر البترول
Merck	99 % ≤	Potassium peroxodisulfate	فوق كبريتات البوتاسيوم
Merck	(99 - 101.5) %	Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate	كبريتات الأمونيوم والحديد الثنائي
Panreac	33%	Hydrogen peroxide	الماء الأوكسجيني
Merck	For analysis	Starch	النشاء
Fluka	99.5 % ≤	Sodium chloride	كلوريد الصوديوم
Panreac	(99.5 - 101.5) %	Acetic acid	حمض الخل
Merck	M _w = 60000 98 % ≤	Polyvinyl alcohol	بولي فينيل الكحول

المادة المدروسة: عيّنات بيريّن من معاصر زيت الزيتون المنتشرة في أماكن زراعة الزيتون في عدد من المحافظات السورية.

المواد المضافة: حمض الخل المركّز ومحاليل من كلوريد الصوديوم (ملح الطعام).

المذيبات المستخدمة: تمّ في هذا العمل استخلاص زيت البيريّن من البقايا الصلبة لمعاصر الزيتون مخبرياً وباستخدام عدّة مذيبات تجارية هي:

الهكسان: مركب هيدروكربوني ذو سلسلة مستقيمة له الصيغة الكيميائية C_6H_{14} ، وهو سائل عديم اللون، وعديم الرائحة عندما يكون نقياً، وله نقاط غليان تقارب (65-70) درجة مئوية، يستخدم على نطاق واسع كمذيب غير قطبي، رخيص وآمن نسبياً وغير متفاعل إلى حد كبير وسهل التبخير.

إيثر البترول (النفثا): يعتبر أحد القطفات النفطية التي يتم الحصول عليها في مصافي النفط، حيث لا تُعتبر النفثا مادة نقيّة لأنّها مزيج من عدّة قطفات مختلفة وتنقسم إلى نوعين رئيسيين: النفثا الخفيفة و النفثا الثقيلة. تمّ إجراء التجارب باستخدام النفثا الخفيفة كونه مذيب لا قطبي كالهكسان، حيث تتكوّن النفثا الخفيفة أساساً من خليط من الهيدروكربونات الأليفاتية والحلقية التي تتألف من 5 إلى 9 ذرات كربون تتراوح درجة الغليان ما بين (90-30) درجة مئوية، وهو

سائل عديم اللون، له رائحة الكيروسين أو الغازولين، غير قابل للذوبان في الماء، ويستخدم بكثرة كمذيب.

الإيثانول: مركب كيميائي عضوي ينتمي إلى فصيلة الكحولات الأليفاتية له الصيغة الكيميائية (C₂H₅OH)، يسمّى الكحول تعميمياً، والإيثانول سائل عديم اللون قابل للاشتعال يتمتّع بقطبية عالية كمذيب مقارنةً بالمذيبات العضوية الأخرى ويمتلك درجة غليان (78-80) درجة مئوية.

2-1-2- طرائق الاستخلاص المعتمدة

2-1-2-1-2- استخلاص زيت البيرين باستخدام جهاز سوكسليه

تتمّ عملية الاستخلاص في هذه الطريقة بوساطة جهاز سوكسليه الذي سبق توصيفه بشكل دقيق في الفصل الأول (الشكل رقم 11)، حيث تتضمن الدراسة عدّة عوامل تؤثر على عمليات الاستخلاص:

1. اختيار المذيب المناسب: يجب أن يمتلك المذيب قدرة استخلاص جيّدة تسهم في سرعة التغلغل داخل جدران المادة الصلبة، واستخلاص الزيت، كما يجب أن يتمتّع بلزوجة منخفضة وذوبانية عالية في الزيت، بالإضافة إلى نقطة غليان منخفضة نسبياً.
2. تجفيف البيرين: يسبّب التجفيف إزالة الرطوبة من عينات البيرين، ويساهم في تخفيض مقاومة الزيت للاستخلاص، كما تساعد عملية التجفيف قبل الاستخلاص على تفكيك وتحطيم جدران المادة الصلبة، وبالتالي يستطيع المذيب أن يتغلغل بسرعة إلى البيرين ويستخلص الزيت.
3. المعالجة بمحلول كلوريد الصوديوم: يتمتّع كلوريد الصوديوم بميل قوي لتمزيق جدران الخلايا، وبالتالي يتسبّب بانتقال أسهل للزيت وبمردود أفضل لعملية الاستخلاص.
4. طبيعة عينة البيرين الجاف: يتم طحن عينة البيرين باستخدام مطحنة ودراسة تأثير حجم الجسيمات على مردود الاستخلاص.
5. تأثير زمن الاستخلاص.
6. النسبة مذيب/صلب المعتمدة لعمليات الاستخلاص بجهاز سوكسليه.

7. تأثير إضافة حمض الخل لمذيب عملية الاستخلاص: يساعد هذا الإجراء في الحصول على كمية إضافية من الزيت المحتجز في المادة الصلبة، لأن حمض الخل له قدرة على تحلل خلايا البيرين وتحطيم الطبقة الخارجية، وبالتالي سهولة وصول المذيب واستخلاص الزيت المحتجز في الخلايا.

تمّ في هذه الدراسة تطبيق بروتوكول عمل تجريبي لسبر استخدام ثلاث مذيبات للاستخلاص بجهاز سوكسليه هي: (الهكسان، الإيثانول، وإيثر البترول)، حيث تمّ اعتماد وتنفيذ الخطوات العامّة للبروتوكول بشكل كليّ أو جزئيّ تبعاً للعامل المراد دراسته مع تثبيت باقي الشروط، كما تمّ تكرار التجربة بين (5-6) مكرّرات لكل تجربة، حيث يمكن إدراج الخطوات التجريبية على النحو التالي:

1. تحضير محلول كلوريد الصوديوم في بالون معايرة وفق التركيز الأمثل، حيث يستخدم الماء المقطر كمذيب.
2. وزن كمية من البيرين ونقع هذه الكمية في محلول كلوريد الصوديوم المحضّر سابقاً مدّة (24) ساعة.
3. ترشيح المزيج وغسل البيرين بالماء المقطر وترشيحه.
4. تجفيف البيرين في الفرن للتخلص من الرطوبة حتى ثبات الوزن.
5. حساب الخسارة في الوزن من الرطوبة بعد التجفيف.
6. وزن (10) غرام من البيرين المجفّف ووضعها ضمن مغلف أو في خرطوشة الاستخلاص.
7. تركيب جهاز سوكسليه على الحوالة، ويُضاف حجم مناسب من المذيب المراد استخدامه (تمّ استخدام المذيب منفرداً أو بإضافة حمض الخل).
8. تسخين الحوالة ببطء ثم ضبط درجة الحرارة على نقطة غليان المذيب، مع تبريد مائي للمكثّف.
9. تنفيذ عملية الاستخلاص مدّة ساعة ونصف.

10. إيقاف التسخين وترك الجهاز ليبرد بعد انتهاء مدة الاستخلاص.

11. أخذ المزيج المستخلص ووضعه في جهاز التقطير أو المبخر الدوّار لاسترجاع

المذيب والحصول على الزيت، حيث يتم حساب نسبة استرجاع المذيب من خلال

العلاقة التالية:

$$\text{Recovery \%} = \frac{V_0}{V_t} \times 100$$

تشير V_0 إلى حجم المذيب الذي تمّ استرجاعه بعملية التقطير، بينما تشير V_t إلى الحجم الكلي للمذيب المستخدم في عملية الاستخلاص.

12. يتم وزن الزيت المستخلص، وحساب المردود بالنسبة لوزن العينة وفق العلاقة

التالية:

$$\text{Yield \%} = \frac{W_0}{W_b} \times 100$$

حيث تمثّل W_0 وزن الزيت الناتج عن عملية الاستخلاص، بينما W_b يمثّل وزن عينة البيرين المستخدمة في الاستخلاص.



الشكل 11: جهاز سوكسليه المستخدم في التجارب العملية

2-2-1-2- استخلاص زيت البيرين بالنقع دون تسخين

تقوم هذه الطريقة على استخلاص الزيت من البيرين عند درجة حرارة الغرفة باستخدام (الهكسان، الإيثانول، وإيثر البترول) كمذيب، دون أن يترافق هذا الإجراء بعمليات تسخين أو استخدام أجهزة تقنية لتسريع العملية مثل جهاز سوكسليه المستخدم في الفقرة (2-2-1-2). يمكن تلخيص العوامل المؤثرة على فعالية الاستخلاص بالنقع والتي تمّ دراستها وأمثلتها كما يلي:

1. حجم المذيب بالنسبة لكمية البيرين النسبة (مذيب/صلب).
2. تأثير إضافة حمض الخل لمذيب عملية الاستخلاص.
3. المعالجة المسبقة للبيرين بمحلول كلوريد الصوديوم.

تعيق الرطوبة دخول المذيب واستخلاص الزيت من جزيئات المادة الصلبة، لذلك تمّ اعتماد تجفيف العينة في الفرن قبل البدء بعمليات الاستخلاص بالنقع. تمّ تنفيذ الخطوات العامة للبروتوكول المعتمد بشكل كلي أو جزئي تبعاً للعامل المراد دراسته مع تثبيت باقي الشروط، حيث يمكن تلخيص خطوات العمل التجريبي على النحو التالي:

1. تُوزن عينة من البيرين وتُجفّف في الفرن بهدف التخلّص من أي أثر للرطوبة الجوية، حيث وجد تجريبياً أنّ نسبة الرطوبة في عينات البيرين الجافّة تصل إلى (1.2) %، بينما تصل نسبة الرطوبة في العينات الرطبة إلى (48-50) %.
2. يُضاف حجم مناسب من المذيب لعينة البيرين الجافّة، حيث يتم استخدام المذيب منفرداً أو بإضافة حمض الخل.
3. يُحرك المزيج بمعدّل (300) دورة/دقيقة مدّة (5) دقائق، ويُترك المزيج مدة (24) ساعة راکداً دون تحريك.
4. يُرشح المزيج لفصل الطبقة السائلة عن الصلبة (البيرين).
5. يُقطّر المحلول لاسترجاع المذيب ضمن المجال الحراري المناسب، للحصول على الناتج النهائي.
6. استرجاع المذيب وحمض الخل، وتجفيف العينة للتخلّص من آثار حمض الخل.

يُضاف لبروتوكول العمل خطوات المعالجة المسبقة بمحلول كلوريد الصوديوم والتي سبق ذكرها تفصيلاً (الفقرة 1-2-1-2) في البروتوكول المعتمد للاستخلاص بجهاز سوكسليه.

2-1-2-3- الاستخلاص المتكرّر

تُعتبر طريقة الاستخلاص المتكرّر إحدى طرق الاستخلاص التي لم تتطرّق المراجع إلى دراستها، حيث تختلف عن طرق الاستخلاص السّابقة وذلك بإضافة كمّيّات جديدة من المذيب في كل مرّة ليتمّ الاستخلاص بشكل متكرّر خلال مدّة زمنية ثابتة، الهدف منها تقليل زمن الاستخلاص الكليّ للحصول على مردود استخلاص جيّد.

تشير معظم المراجع بأنّه يمكن استخدام الإيثانول في استخلاص الزيت من العينة الرطبة التي تصل نسبة الرطوبة فيها إلى (50) %، بينما يتمّ استخدام كل من الهكسان وإيثر البترول مع العينة الجافّة، تمّت دراسة هذا النوع من الاستخلاص باستخدام الإيثانول وإيثر البترول بعد تجفيف عينة البيرين، بينما تمّ استخدام الإيثانول فقط مع عينة بيرين رطبة، حيث تمّ ذلك بعد دراسة العوامل المؤثرة والتي يمكن تلخيصها كما يلي:

1. رطوبة العينة.
2. زمن الاستخلاص (النقع).
3. وزن كمية البيرين المستخدمة.
4. حجم الإيثانول المستخدم.
5. طبيعة العينة المأخوذة.

تتمثل خطوات العمل التجريبي بالنقاط التالية:

1. يُوزن (50 g) عينة بيرين جافة أو رطبة حيث تتراوح الرطوبة بين (48-50) %.
2. تُستخلص العينة بالمذيب المدروس (حجم المذيب المستخدم 75 مل في كل مرة).
3. تُكرّر عملية الاستخلاص من نفس العينة (6) مرات.
4. يتراوح زمن الاستخلاص في كل مرة بين (5-15) دقيقة يتم فيها نقع البيرين بالمذيب المستخدم.
5. العينة المستخدمة لا تحتاج إلى طحن.

2-1-3- توصيف زيت البيرين الخام⁽⁹⁰⁾

يتم توصيف زيت البيرين اعتماداً على الكروماتوغرافيا الغازية كما يتم تحديد القرائن المعتمدة لزيت الزيتون الجدول رقم (4)، حيث يمكن تعريف ما سبق اختصاراً على النحو التالي:

الكروماتوغرافيا الغازية (Gas Chromatography, GC): طريقة لفصل وتحديد المركبات كميّاً وكماً في طورها الغازي اعتماداً على اختلاف معاملات توزّعها بين طورين، الأول غازي يُدعى الغاز الحامل (Carrier Gas) والثاني طور ثابت (Stationary phase)، وذلك باستخدام جهاز تحليلي يدعى اختصاراً GC.

تمّ تطبيق شروط البرمجة الحرارية التالية:

1. درجة حرارة الحاقن (230) درجة مئوية.
2. الكاشف المستخدم كاشف التأين باللهب FID بدرجة حرارة (250) درجة مئوية.
3. تدفق الغاز الحامل الكلي (50 ml/min)، التدفق في العمود (2.35 ml/min).

4. البرنامج الحراري للعمود يبدأ عند (115)، يثبت لمدة (6) دقائق ثم يتم رفع درجة الحرارة بمقدار (30) درجة في الدقيقة حتى الوصول لدرجة حرارة (230) ويثبت لمدة (10) دقائق.

قرينة الحموضة: وهي عدد ميلي لترات من محلول (0.1) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الحرّة في (10) غرام من المادة الدهنية.

قرينة البيروكسيد: وهي عدد ميلي مكافئ من البيروكسيد لكل (1) كغ من المادة الدهنية.

قرينة التصبن: وهي عدد ميلي غرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لتصبن غرام واحد من المادة الدهنية.

قرينة الإستر: وهي تدل على كمية الغليسيريدات الموجودة في المادة الدهنية ويعبر عنها بـ (قرينة التصبن - قرينة الحموضة).

قرينة الانكسار: وهي نسبة سرعة الضوء في الهواء إلى سرعته في وسط المادة الدهنية.

الجدول 4: قرائن زيت الزيتون البكر المرجعية⁽⁹¹⁾

الموصفة	القيمة
قرينة الحموضة	أصغر من 2
قرينة البيروكسيد	أصغر من 20
قرينة التصبن	184 - 196
قرينة الانكسار	1.4705 - 1.4677

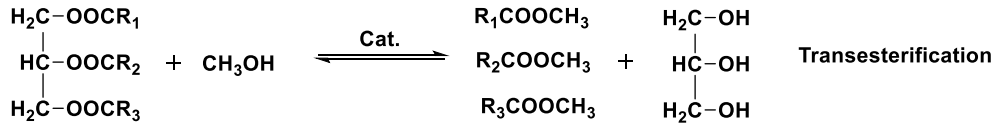
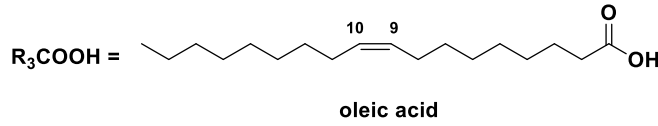
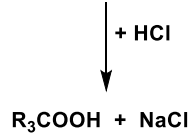
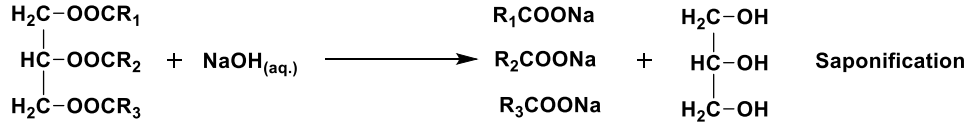
2-2- الاصطناع

يمكن تلخيص خطوات الاصطناع بعد مرحلة الاستخلاص للحصول على زيت البيرين من البيرين التي سبق ذكرها كما يلي:

- ✓ حمهة الزيت الناتج عن مرحلة الاستخلاص.
- ✓ تحضير البوليمير المطعم بالنشاء.
- ✓ توصيف البوليمير المطعم بإجراء بعض الاختبارات التحليلية وفق الإمكانيات المتاحة.

2-2-1- معالجة زيت البيرين الناتج عن عملية الاستخلاص

تتم حلمهة غليسيريدات الحموض الدسمة في زيت الزيتون بواسطة قلوية بعد استحصاله من عملية الاستخلاص ضمن وسط مائي أو عضوي، وذلك لفصل الغليسيرين وتحرير الحموض الدسمة الذي يشكّل حمض الأوليك (56-84)% منها،⁽⁹²⁾ والذي يعتبر حمض دهني وحيد الوظيفة الحمضية غير مشبع له الصيغة المجملة $C_{18}H_{34}O_2$. يتحلّمه زيت البيرين المستخلص إلى مزيج من الحموض الأحادية الدسمة والغنية بحمض الأوليك عن عملية الحلمهة القلوية في وسط مائي بعد إجراء عملية تعديل حمضية، في حين تتشكّل ميثيلات الحموض الدسمة الموافقة في حال إجراء عملية الحلمهة ضمن وسط عضوي من الميثانول كما هو موضّح في الشكل التالي:⁽⁹³⁾



الشكل 12: معادلة توضّح عملية الحلمهة ضمن وسط عضوي

2-2-2- خطوات حلمهة زيت البيرين في وسط قلوي مائي

1. يُحضّر محلول ماءات الصوديوم (2M) بحجم (400 ml) بالماء المقطر.
2. يُضاف (100 ml) زيت بيرين مُستخلص (غليسيريد ثلاثي) على المحلول القلوي المحضّر ويُسخّن المزيج حتى الدرجة (80 °C) مع التحريك لمدة أربع ساعات.
3. يُبرّد المزيج ويُعدّل بحمض كلور الماء المركز حتى القيمة pH=2.
4. يُوضع المزيج في قمع الفصل ويُستخلص بالإيثيل أسيتات (150 ml) ثلاث مرات.

5. تُجمع الأطوار العضوية وتُجفّف باستخدام كبريتات الصوديوم اللامائية ثم تُرشح على فلتر مناسب للتخلص من الراسب.
6. يُقطّر المحلول لاسترجاع الإيثيل أسيتات والحصول على المنتج المطلوب.
7. تحتاج الحموض الدسمة الأحادية الغنيّة بحمض الأوليك الناتجة عن عملية حلمهة زيت الزيتون السابقة إلى تنقية باستخدام الفحم الفعّال وذلك للتخلص من الشوائب الملوّنة.



الشكل 13: الفرق بين زيت البيرين على اليسار والزيت بعد الحلمهة على اليمين

2-2-3- طريقة اصطناع البوليمير

يتكوّن النشاء بنيويّاً من سلاسل سكرية تتألّف من وحدات متجانسة من سكر الغلوكوز،⁽⁹⁴⁾ ومع ذلك فإنّ هذه السلاسل تقسم إلى صنفين رئيسيين هما: الأميلوز والأميلوبكتين،⁽⁹⁵⁾ الأميلوز وهو سلسلة خطية تتكون من حوالي (500-2000) وحدة غلوكوز، والأميلوبكتين وهو شديد التشعب ويتكوّن من أكثر من مليون وحدة غلوكوز، حيث يشكّل هذان النوعان من السلاسل السكرية المتجانسة حوالي (98-99%) من الوزن الجاف للنشاء، وتشير المراجع العلميّة إلى أنّ سلاسل النشاء في المصادر النباتية الشائعة تتكوّن عموماً من (20%) أميلوز وما يصل إلى (80%) أميلوبكتين وزناً، إلا أنّ هذه النسب عادةً ما تختلف في سلاسل النشاء تبعاً للمنشأ النباتي،⁽⁹⁶⁾ وعليه تتوقّف الخواص الفيزيائية والسلوك الكيميائي للنشاء على نسبة وتوزع هذين المكونين بشكل رئيسي في السلاسل.⁽⁹⁷⁾

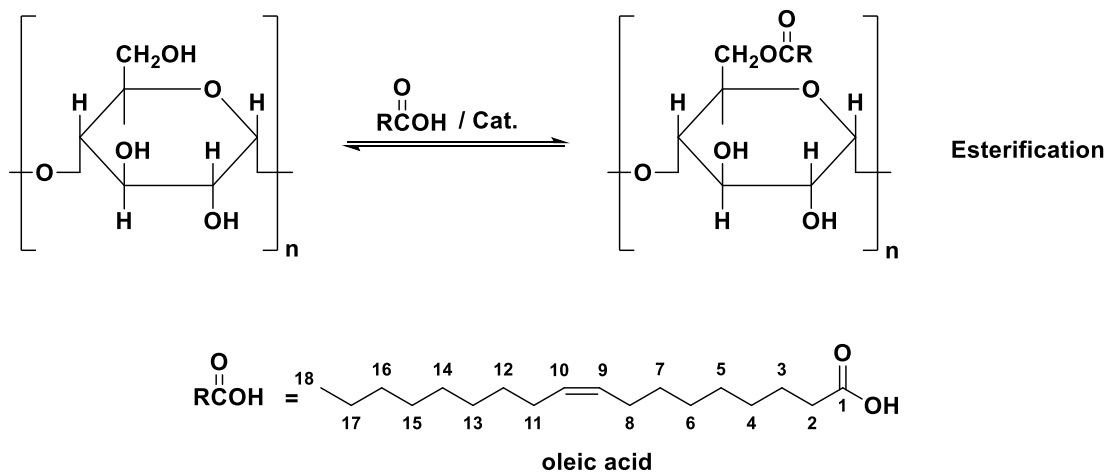
تتزايد أهمية النشاء يوماً بعد يوم نظراً لكونه بوليمير حيوي طبيعي ولتوفره وسعره المنخفض بالإضافة إلى قابليته للتحلل البيولوجي بشكل كلي ضمن مجموعة مختلفة من الأوساط،⁽⁹⁸⁾ حيث يمكن على سبيل المثال أن يتحلل إلى جلوكوز بواسطة الكائنات الحية الدقيقة أو الإنزيمات، ثم يتم استقلابه إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء.⁽⁹⁹⁾

تم تحضير أغشية حيوية من النشاء بأنواعه المختلفة،⁽¹⁰⁰⁾ ولكن أظهرت هذه الأغشية بعض العيوب مثل الهشاشة وقابلية المعالجة المنخفضة والحساسية العالية للماء وخصائص ميكانيكية منخفضة مقارنةً مع البوليميرات التقليدية،⁽¹⁰¹⁾ لذلك يجب تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للنشاء، وذلك من خلال مزج النشاء مع البوليميرات الطبيعية الأخرى أو البوليميرات الصناعية لإنتاج مواد مركبة قابلة للتحلل الحيوي كلياً أو جزئياً لاستثمارها في عمليات التغليف بالمجمل مع خصائص معدلة.⁽¹⁰²⁾ ويعتبر بولي فينيل الكحول (PVA) أحد البوليميرات الصناعية القابلة للذوبان في الماء والقابلة للتحلل الحيوي، والتي تمتلك خصائص ميكانيكية ممتازة وتتوافق جيداً مع النشاء، حيث تشكل مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح (PVA) والنشاء أثناء المزج روابط هيدروجينية فيما بينها.⁽¹⁰³⁾

2-2-4- تحضير البوليمير المطعم بالنشاء

التطعيم هو تقنية مهمة لتعديل الخصائص البنوية للبوليميرات عن طريق نقل مجموعات وظيفية محدّدة إلى العمود الفقري للبوليمير، ويمثّل الشكل رقم (14) أدناه تفاعل عام لأسترة سلاسل النشاء بالحموض الدسمة والتي يندرج حمض الأوليك ضمنها على النحو التالي: (Error! Bookmark

(not defined.



الشكل 14: معادلة توضّح أسترة سلاسل النشاء بالحموض الدسمة

تمّ تطعيم مزيج الحموض الدسمة الناتجة عن حلمهة زيت البيرين الخام على النشاء لتشكيل بوليمير مشترك.

يمكن تلخيص الخطوات العملية لتحضير البوليمير المطعم بالنقاط المدرجة أدناه:

- ✓ بلمرة النشاء باستخدام مزيج الحموض الدسمة طويلة السلسلة والغنيّة بحمض الأوليك.
- ✓ توصيف البوليميرات المطعمّة باستخدام:
 - مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR).
 - انعراج الأشعة السينية (X-RD).
 - المسح المجهر الإلكتروني (SEM).
 - التحلل الحراري (DSC).

يتمّ تحضير بوليمير النشاء المطعم بسلاسل حمض الأوليك ضمن وسط (عضوي/مائي) من (DMF/H₂O, 3.3/1) بوجود مبادر لتوليد الجذور الحرة، وذلك باستخدام فرن الأمواج المكروية، حيث تم سبر ثلاثة أنواع من المبادرات التقليدية المستخدمة عادةً في الأدبيات العلمية وهي:

- (0.5) مل من الماء الأوكسجيني.⁽¹⁰⁴⁾
- (0.1) غرام من كبريتات الأمونيوم والحديد الثنائي FAS مع (0.5) مل من الماء الأوكسجيني والذي يعرف بكاشف فينتون (Fenton's reagent).⁽¹⁰⁵⁾
- (0.02) غرام من KPS.

❖ المواد المستخدمة

- نشاء .
- دي ميثيل فورم أميد (DMF).
- فوق كبريتات اليوتاسيوم (KPS).
- كبريتات الأمونيوم والحديد الثنائي (FAS).
- ماء أوكسجيني.
- حمض الأولييك العياري.
- مزيج الحموض الأحادية الدسمة طويلة السلسلة والغنية بحمض الأولييك الذي تم الحصول عليه من حمهة الزيت الناتج من عملية الاستخلاص.

❖ طريقة العمل

1. يُحلّ (0.5 g) نشاء في (20 ml) من DMF و(6 ml) ماء مقطر لمدة (10) دقائق باستخدام الأمواج فوق الصوتية، ثم باستخدام الميكرويف لمدة (5) دقائق عند مستوى استطاعة (290 W).
2. يُضاف المبادر وفق الكميات المذكورة أعلاه مع (1 g) حمض الأولييك العياري ويُسخّن المزيج مع التحريك بالميكرويف لمدة (12) دقيقة.
3. يُغسل البوليمير الناتج بالكحول ثم يُرشح باستخدام ورق الترشيح.
4. يُجفّف البوليمير بالفرن.

تمت إعادة خطوات العمل السابقة مع استخدام مزيج الحموض الأحادية الدسمة طويلة السلسلة والغنية بحمض الأولييك الناتجة من حمهة الزيت الناتج من عملية الاستخلاص.

2-3- التطبيق العملي

2-3-1- مزج البوليمير المطعم مع بولي فينيل الكحول PVA

تم استخدام البوليميرات المشتركة المطعمة كمواد تقوية في عينات مركبة مع بوليمير بولي فينيل الكحول PVA مما أدى إلى تحسين الخصائص الميكانيكية، إذ يُعتبر النشاء من أهم البوليميرات الطبيعية القابلة للمزج مع بوليمير بولي فينيل الكحول PVA بسبب احتواء بنية كلٍ منهما على

زمر هيدروكسيل قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية، وذلك بهدف تحضير مزيج لمادة مركبة يمكن استخدامها في تغليف الأغذية بالإضافة إلى قابليتها للتحلل الحيوي.⁽¹⁰⁶⁾

تم تحضير ثلاث عينات وهي:

✓ عينة PVA.

✓ عينة PVA / نشاء (PVA/S).

✓ عينة PVA / نشاء مطعم (PVA/GS).

تم تنفيذ الخطوات العملية المتبعة في الدراسة المرجعية⁽⁸⁸⁾ لتحضير العينات مع بعض التعديلات البسيطة، ويمكن تلخيصها كما يلي:

• تحضير عينة PVA:

1. يُذاب PVA في الماء المقطر مع تحريك المحلول باستخدام محرّك ميكانيكي فعّال والتسخين حتى درجة حرارة (55-60) درجة مئوية لمدة (30) دقيقة حتى يتشكّل محلول متجانس.

2. يُضاف الغليسيرين كملدن⁽¹⁰⁷⁾ مع استمرار التحريك لمدة (45) دقيقة بدرجة حرارة (50) درجة مئوية.

3. يُصبّ المزيج في قالب سيليكوني، ويُوضع في فرن تجفيف بدرجة حرارة (45) لمدة (24) ساعة.

• تحضير عينة PVA/S وعينة PVA/GS:

1. يُذاب PVA في الماء المقطر مع تحريك مستمر للمحلول باستخدام محرّك ميكانيكي فعّال والتسخين حتى (60) درجة مئوية مدة (30) دقيقة.

2. تُضاف كمية النشاء أو النشاء المطعم، وتُعلّق في (10) مل ماء مقطر مع التسخين حتى درجة حرارة (95) والتحريك لمدة (30) دقيقة .

3. يُضاف المحلولين السابقين مع التحريك الميكانيكي مدة (45) دقيقة بدرجة حرارة (55-60) حتى يتشكّل مزيج متجانس.

4. يُضاف الغليسيرين مع التحريك المستمر.

5. يُصبّ المزيج في القالب السيليكوني، ويُوضع في فرن التجفيف مدة (24) ساعة بدرجة حرارة (45).

يوضح الجدول رقم (5) الكميات المستخدمة لتحضير العينات آنفة الذكر:

الجدول 5: الكميات اللازمة لتحضير العينات

العينة	جليسيرين /g/	نشاء مطعم /g/	نشاء /g/	PVA /g/	ماء مقطر /مل/
PVA	1.5	-	-	6	42.5
PVA/S	1.5	-	1	5	32.5 مل ل PVA 10 مل للنشاء
PVA/GS	1.5	1	-	5	32.5 مل ل PVA 10 مل للنشاء المطعم

2-3-2- اختبار تحديد مواصفات العينات

2-3-2-1 اختبار الشد الستاتيكي

إنّ اختبار الشد الستاتيكي هو الاختبار المرتبط بآلات اختبار قادرة على تطبيق حمولات محورية بسرعات تشوّه لا تزيد قيمتها عن (0.1 s^{-1}) ، وبالرغم من أنّ هذا الاختبار تقليدي وتجهيزات تنفيذه منتشرة بشكل واسع في كافة المؤسسات الأكاديمية والصناعية، إلا أنّ الحاجة قائمة لتقديم بعض المعطيات المتعلقة به وبالنتائج التي يمكن استخلاصها منه.

ضمن هذا السياق، يُعرّف الإجهاد بأنه مقدار الحمولة المطبّقة على واحدة السطح عند التعرّض لحمولة ناظرية وفقاً للمعادلة (1)، بينما يُعرّف التشوّه بأنه مقدار التغيّر في الأبعاد الأساسية لشكل المادة الناتج عن تعرّضها لحمولة، وذلك وفقاً للمعادلة (2).

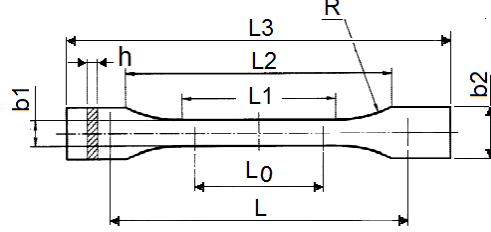
$$\sigma = \frac{F}{A0} \quad \dots (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L0} \quad \dots (2)$$

حيث: σ الإجهاد و ε التشوّه و F قيمة القوة المطبقة و A0 مساحة مقطع العينة المعرّض للقوة، و L0 الطول الأساسي للعينة و ΔL قيمة التغيّر في طول العينة.

يتعلّق شكل وأبعاد العينة الخاصّة باختبار الشدّ الستاتيكي بكلّ من طبيعة المادة الأولية المتوافرة (قضبان، صفائح، منتج نهائي .. إلخ)، وبمواصفات آلة الاختبار (أبعادها، استطاعتها العظمى

.. إلخ)، وبشكل فكيّ التثبيت المتوفرين (مسطحة، دائرية، مقلوطة .. إلخ)، حيث يمكن أن تؤخذ العينة من مادة خام أو مصنّعة، ولما كانت عينات الاختبار التي استعملت في البحث الحالي مسطحة الشكل وذات مقطع مستطيل، كان لا بدّ من إيراد شكل هذه العينات وأبعادها وذلك بمرجعية المواصفة الدولية ISO 527-2: 2012، حيث يعطي الشكل رقم (15) شكلها وأبعادها:

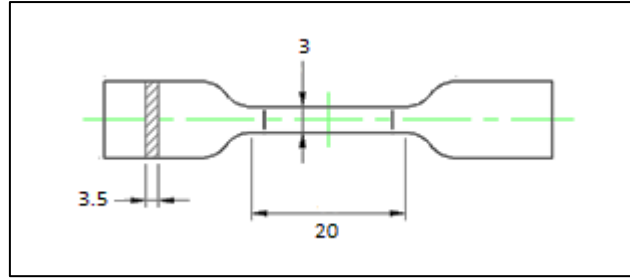


الشكل 15: شكل توضيحي لعينة الشد الستاتيكي المسطحة

2-2-3-2 خطوات إجراء اختبار الشد الستاتيكي

1. تحضير آلة الاختبار عن طريق تشغيلها والتأكد من جاهزيتها.
2. قياس أبعاد المقطع العرضي في المنطقة المتخصّرة من عينة الاختبار.
3. تجهيز سطح العينة عند الضرورة بالعلامات اللازمة لتمييز البعد L_0 ، ما يسمح بتحديد التغيرات الحاصلة على ذلك البعد، وبالتالي حساب الاستطالة.
4. تثبيت العينة على فكيّ آلة الاختبار بشكل محكم وتفسير قيمتي القوة والاستطالة.
5. ضبط سرعة التشوه وفقاً للقيمة المطلوبة.
6. تطبيق قوّة شد تدريجية متزايدة حتى انقطاع العينة مع تسجيل قيم الاستطالة والقوة بالزمن الحقيقي.
7. تحديد كلّ من إجهاد الخضوع والاستطالة عند الخضوع والإجهاد الأعظمي والاستطالة الكلية وذلك من منحنى الإجهاد- تشوه المستخلص من معالجة نتائج التجارب.
8. حساب الخصائص الميكانيكية الأساسية من منحنى الإجهاد- تشوه.
9. تكرار العمليات السابقة على عدد من العينات المطابقة للعينة الأولى واعتماد الوسطي لضمان وثوقية النتائج.

يجب أن تتوافق عينات الشد المطلوب إنتاجها من حيث شكلها وأبعادها مع ما توصي به المواصفة العالمية وفقاً لما ذكر في فقرة سابقة، وحيث أن بعض الأبعاد الموصى بها في تلك المواصفة معطاة باستعمال محددات مثل أكبر من، ولا تزيد عن، تبرز الحاجة لإعطاء تلك الأبعاد قيمةً محددة، آخذين بعين الاعتبار ضرورة احترام ما أمكن من تلك المحددات، وضمن ذلك السياق تم اعتماد التصميم المدرج في الشكل رقم (16).



الشكل 16: التصميم المعتمد لعينات الشد الخاصة في البحث الحالي

1- الاستخلاص

1-1- نتائج الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه

1-1-1- تأثير درجة حرارة تجفيف البيرين

تم إجراء عدّة تجارب لدراسة تأثير قيمة درجة حرارة تجفيف البيرين على كمية الزيت المستخلصة وعلى معدّل الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه، حيث تُبَتَّت فيها كمية البيرين (10) غرام مع تغيير درجة حرارة تجفيف البيرين. يتضمّن الجدول رقم (6) النتائج التي تمّ الحصول عليها:

الجدول 6: قيم مردود الزيت باختلاف درجة الحرارة

المردود %	وزن الزيت g	درجة الحرارة °C
3.7%	0.37	بدون تجفيف
4.2 %	0.42	70
5 %	0.5	105

تثبت بيانات الجدول السابق أن درجة الحرارة المثلى لتجفيف البيرين هي (105 °C) بمعدّل استخلاص $(4.92 \pm 0.08)\%$.

1-1-2- تأثير زمن الاستخلاص

تمّ إجراء عدّة تجارب لاختبار الزمن المناسب للاستخلاص، حيث تمّ تثبيت كمية البيرين الجاف (10) غرام و كمية المذيب المستخدم (250) مل، وسُجِّلت النتائج في الجدول رقم (7):

الجدول 7: تأثير زمن الاستخلاص على المردود

المردود %	وزن الزيت g	زمن الاستخلاص Min
4.6	0.46	60 دقيقة
5.3	0.53	90 دقيقة
5.3	0.53	120 دقيقة

يُلاحظ من الجدول أنّ الزمن الأمثل للاستخلاص كان (90) دقيقة بمعدّل $(5.22 \pm 0.07)\%$ ، بينما لم تتوافق زيادة الزمن بتحسّن ملحوظ للمردود.

3-1-1- تحديد التركيز الأمثل لملح كلور الصوديوم

أُجريت سلسلة من التجارب لدراسة تأثير ملح كلوريد الصوديوم (نقع مدة 24 ساعة) على مردود الاستخلاص، حيث تمّ تثبيت كمية البيرين الجاف (10) غ وكمية المذيب المستخدم (250) مل، وكزّرت خطوات العمل التجريبي (5-6) مرات لكل قيمة مستخدمة من تركيز ملح كلور الصوديوم.

الجدول 8: قيم مردود الزيت باختلاف تركيز كلوريد الصوديوم

مردود الزيت %	وزن الزيت [g]	تركيز NaCl
8.57	0.857	0.1
9.16	0.916	0.5
9.36	0.936	1
13.4	1.34	1.5
15.5	1.55	2
9.01	0.901	2.5
8.97	0.897	3
8.37	0.837	4
6.71	0.671	5

من خلال القيم، التي تمّ الحصول عليها، تبين أنّ معدّل الاستخلاص يزداد تبعاً لتركيز ملح كلور الصوديوم المستخدم حتى القيمة (2M) ليبدأ بعدها بالتناقص التدريجي عند زيادة التركيز فقط، وتتوافق هذه النتيجة مع الدراسات المرجعية.⁽⁷⁹⁾

تمّ إجراء عدد من التجارب لكل نسبة مولية من كلوريد الصوديوم وحساب قيم الانحراف لكل منها كما هو مبين في الجدول رقم (9):

الجدول 9: قيم الانحراف المعياري لمردود الاستخلاص

%RSD	قيمة الانحراف المعياري المطلق	المتوسط الحسابي لمردود الاستخلاص %	تركيز NaCl
0.8	± 0.07	8.46	0.1
0.6	± 0.05	9.08	0.5
7.5	± 0.86	11.42	1
0.2	± 0.03	13.37	1.5
0.9	± 0.14	15.30	2
2.5	± 0.32	12.80	2.5
2.7	± 0.30	11.22	3
0.4	± 0.03	8.31	4
0.3	± 0.02	6.69	5

تم تكرار التجربة باستخدام القيمة المثلى لملاح كلور الصوديوم (2M) بهدف تثبيت مردود الاستخلاص، حيث سُجّلت قيم المكررات على النحو التالي:

الجدول 10: قيم مردود الزيت عند التركيز 2M

رقم التجربة	1	2	3	4	5
مردود الزيت %	15.26	15	15.38	15.4	15.5

تبيّن القيم في الجدول رقم (10) أنّ قيمة معدّل الاستخلاص تتراوح بين (15%) و(15.5%) أي أن متوسط معدّل استخلاص الزيت لهذه القيم هو $(0.14 \pm 15.30)\%$.

1-1-4- تأثير طبيعة عينة البيرين

لدراسة تأثير طبيعة العينة على الاستخلاص تمّ طحن العينة المجفّفة باستخدام مطحنة ذات كرات حيث تمّ طحن البيرين لمدة ساعة بمعدّل (350) دورة في الدقيقة، تمّ إجراء الاستخلاص

ومقارنة المردود بدون طحن العينة وذلك بوزن (10) غرام من البيرين مع (250) مل من كل مذيب وتسجيل النتائج في الجدول التالي:

الجدول 11: تأثير طبيعة العينة على المردود

مع طحن العينة			بدون طحن العينة			طبيعة العينة
إيثانول	نفثا	هكسان	إيثانول	نفثا	هكسان	المذيب المستخدم
11.5	10	12.9	12.1	10	13.2	مردود الزيت %

يُلاحظ من النتائج المذكورة في الجدول رقم (11) أنّ طحن عينة البيرين المستخدمة للاستخلاص لا يؤثر بشكل ملموس وواضح على مردود الاستخلاص باستخدام المذيبات المعتمدة في الدراسة.

1-1-5- تأثير نسبة مذيب/ صلب

لدراسة تأثير حجم المذيب على كمية الزيت المستخلصة وعلى معدّل الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه تم إجراء عدّة تجارب ثبتت فيها كمية البيرين المجفّفة (10) غرام والمعاملات المثلى، التي تمّ إيجادها (معالجة بكلوريد الصوديوم 2M) مع تغيير حجم المذيب المستخدم في الاستخلاص، وتمّ الحصول على النتائج المبينة في الجدول أدناه:

الجدول 12: قيم مردود الزيت باستخدام حجم مختلف من المذيب

إيثانول		هكسان		حجم المذيب /مل/
إيثر البترول	المردود %	المردود %	المردود %	
وزن الزيت	1.03	وزن الزيت	0.98	150
10.3		11.9		
11.5	1.15	13.1	1.14	200
12.7	1.27	14.82	1.29	250
12	1.20	13.15	1.18	300

يتّضح من الجدول رقم (12) أنّ قيمة (250) مل من كل من المذيبات المستخدمة لكل (10) غرام من البيرين تعطي أعلى معدّل للاستخلاص ممّا يقتضي اعتماد هذه القيمة في التجارب

اللاحقة، كما تمّ حساب معدّل الاستخلاص وقيم (RSD) وذلك بتغيّر حجم المذيب المستخدم وتسجيل القيم في الجدول رقم (13):

الجدول 13: قيم معدّل الاستخلاص بتغيّر حجم المذيب

إيثر البترول			إيثانول			هكسان			حجم المذيب /مل/
RSD%	الانحراف المعياري المطلق	متوسط مردود الاستخلاص %	RSD%	الانحراف المعياري المطلق	متوسط مردود الاستخلاص %	RSD%	الانحراف المعياري المطلق	متوسط مردود الاستخلاص %	
0.9	± 0.09	10.19	0.2	± 0.02	9.77	0.3	± 0.04	11.85	150
0.2	± 0.02	11.47	1.2	± 0.14	11.28	0.2	± 0.03	13.02	200
0.1	± 0.02	12.68	0.2	± 0.03	12.86	0.06	± 0.01	14.79	250
0.6	± 0.07	11.94	0.08	± 0.01	11.79	0.5	± 0.07	13.04	300

1-1-6- تحديد نسبة حمض الخل ضمن المذيب

لدراسة تأثير إضافة حمض الخل (100%) للهكسان والإيثانول وإيثر البترول وزيادة قدرة كل مذيب على الاستخلاص عند استخدامه في جهاز سوكسليه تمّ إجراء سلسلة من التجارب باستخدام (10) غرام من البيرين الجاف دون معالجتها بمحلول كلوريد الصوديوم (2M) مع (250) مل من المذيب المستخدم، وإضافة تراكيز مختلفة من حمض الخل لسبر تأثيره، وتمّ التوصل إلى النتائج المبينة في الجدول:

الجدول 14: تأثير إضافة حمض الخل على المردود

إيثر البترول		إيثانول		هكسان		تركيز حمض الخل %
المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	
5.1	0.51	5.3	0.53	5.7	0.57	0
6.9	0.69	6.24	0.624	7.74	0.774	2.5

7.9	0.79	8.1	0.81	9.47	0.947	5
8.8	0.88	8.9	0.89	9.7	0.97	7.5
10.4	1.04	10.7	1.07	11.25	1.125	9
10	1	9.3	0.93	10.3	1.03	10
9	0.9	8.1	0.81	9.22	0.922	12.5
8.32	0.832	7.9	0.79	8.75	0.875	14

يظهر جلياً أنّ إضافة (9%) من حمض الخل إلى المذيب يقود إلى أفضل نتيجة مرجوة للاستخلاص عند استخدام المذيبات الثلاث المعتمدة في الدراسة.

تمّ إجراء عدة تجارب لنفس النسب المذكورة سابقاً وحساب معدّل الاستخلاص وحساب قيم (RSD) لكلٍ منها وفق الجدول التالي:

الجدول 15: تغيير معدّل الاستخلاص بتغيير تركيز حمض الخل

إيثربترول		إيثانول		هكسان		تركيز حمض الخل %
RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	
1.6	6.79 ± 0.11	1.3	6.15 ± 0.08	0.1	7.73 ± 0.01	2.5
0.9	7.83 ± 0.07	0.8	8.03 ± 0.07	1.2	9.24 ± 0.11	5
0.6	8.75 ± 0.05	0.6	8.81 ± 0.06	1.8	9.84 ± 0.18	7.5
0.6	10.34 ± 0.06	0.3	10.6 ± 0.03	0.3	11.21 ± 0.03	9
1.0	9.88 ± 0.10	0.8	9.22 ± 0.08	1.3	10.18 ± 0.14	10
1.3	8.90 ± 0.12	1.1	8.01 ± 0.09	0.7	9.14 ± 0.07	12.5
1.0	8.22 ± 0.09	2.3	7.76 ± 0.18	2.8	8.41 ± 0.24	14

تمّ إجراء ثلاثة مكرّرات لاسترجاع الهكسان بالتقطير باعتباره المذيب الأفضل لعملية الاستخلاص، كما تمّ تحديد نسبة حمض الخل المتبقية في المذيب بإجراء معايرة مباشرة (حمض-أساس) باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (1.5 M) بوجود الفينول فتالئين

كمشعر. أظهرت نتائج عمليات التقطير والمعايرة إمكانية استرجاع الهكسان بنسبة (80%) مع انخفاض كمية حمض الخل ضمنه بنسبة (15%).

كما تمّ حساب نسبة استرجاع كل من الإيثانول وإيثر البترول والتي تراوحت بين (84-80) %.

❖ الطريقة المرجعية المعتمدة لاستخلاص زيت البيرين

يمكن تلخيص الإجراءات العمليّة لاستخلاص زيت البيرين باستخدام المذيبات المعتمدة بالدراسة (هكسان، إيثانول، وإيثر البترول) والتي تمّ تثبيت شروطها اعتماداً على نتائج التجارب أنفة الذكر على النحو التالي:

1. تحضير (100 ml) محلول NaCl ذي التركيز (2M) باستخدام القانون:

$$m = M \cdot V \cdot Mw$$

$$m = (2) \cdot (100/1000) \cdot (58.5) = 11.7 \text{ g}$$

يُوزن (11.7) غرام من كلوريد الصوديوم وتُحلّ بالماء المقطّر ثمّ يُكمل الحجم إلى (100) مل بالماء المقطّر.

2. تُوزن عيّنة من البيرين وتُنقع بمحلول كلوريد الصوديوم المحضّر مدّة (24) ساعة.

3. يُرشح المزيج السابق لفصل البيرين ثمّ يُغسل بالماء المقطّر ويُرشح.

4. يُجفّف البيرين في الفرن لمدّة (4-3.5) ساعة عند الدرجة (105) مئويّة حتى ثبات الوزن.

5. يُوزن (10) غرام من البيرين المجفّف، وتُوضع في محفظة جهاز سوكسليه بينما يُوضع (250) مل من المذيب المستخدم في حوجلة الاستخلاص مع إضافة (9%) حمض الخل.

6. تُضبط درجة الحرارة المناسبة لتبخّر كل مذيب، وتُستخلص العينة مدّة ساعة ونصف.

7. يتمّ تقطير المحلول الناتج (الشكل 17) لاسترجاع المذيب وحمض الخل باستخدام جهاز التقطير بعد انتهاء عملية الاستخلاص.

8. يُوزن الزيت الناتج، الذي تمّ الحصول عليه، ومن ثمّ يتمّ حساب المردود.



الشكل 17: المحلول الناتج بعد استخلاص الزيت من البيرين

بإعادة التجربة عدّة مرّات تمّ الحصول على نتائج المكررات المبيّنة في الجدول رقم (16):

الجدول 16: قيم مردود الزيت لكل مذيب

رقم التجربة	1	2	3	4	5	6	معدّل الاستخلاص %
هكسان	15.9	16.7	16.49	16.24	16.21	16.75	16.38 ± 0.20
إيثربترول	14.52	14.79	15.33	14.93	15.46	15.32	15.0 ± 0.3
إيثانول	13.15	13.2	13.3	13.1	12.9	13	13.1 ± 0.1

1-2-1 نتائج الاستخلاص بطريقة النقع

1-2-1 تأثير النسبة مذيب/ صلب

لدراسة تأثير نسبة حجم المذيب المستخدم إلى وزن العينة تمّ تثبيت وزن البيرين (30) غرام

وتغيير حجم المذيب وتسجيل النتائج في الجدول (17):

الجدول 17: قيم مردود الزيت عند تغيير حجم المذيب المستخدم

إيثربترول		إيثانول		هكسان		حجم المذيب /مل/
المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	
1.03	0.31	0.96	0.29	1.06	0.32	70
1.2	0.36	1.1	0.33	1.26	0.38	80
1.35	0.405	1.29	0.387	1.4	0.42	90

1.18	0.356	1.16	0.348	1.33	0.40	100
------	-------	------	-------	------	------	-----

يلاحظ من الجدول السابق أن حجم (90 ml) مناسب لاستخلاص (30 g) من البيرين أي أن حجم المذيب المستخدم في الاستخلاص ثلاثة أضعاف كمية البيرين المجففة، وهذه القيمة تتوافق مع النتائج المذكورة في الدراسات المرجعية.⁽⁷⁷⁾

تبيّن القيم المذكورة في الجدول رقم (18) قيم معدّل الاستخلاص و (RSD) التي تمّ التوصل إليها بعد إجراء عدد من المكرّرات:

الجدول 18: قيم معدّل الاستخلاص بتغيّر حجم المذيب المستخدم

إيثربترول		إيثانول		هكسان		حجم المذيب /مل/
RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	
0.9	1.01 ± 0.01	3.2	0.92±0.03	1.9	1.02± 0.02	70
0.8	1.18 ± 0.01	2.8	1.07±0.03	1.6	1.22 ± 0.02	80
0.7	1.31 ± 0.01	1.6	1.26±0.02	0.5	1.39±0.007	90
2.6	1.13 ± 0.03	1.7	1.12±0.02	0.7	1.30 ± 0.01	100

2-2-1 تأثير إضافة حمض الخل

تمّ وزن (30) غرام من البيرين وإضافة (90) مل من المذيب مع إضافة حمض الخل (100%) بنسب مختلفة دون معالجة مسبقة للبيرين بكلوريد الصوديوم بالنسب المدرجة في الجدول رقم (19):

الجدول 19: قيم مردود الزيت باختلاف تركيز حمض الخل

إيثربترول		إيثانول		هكسان		محتوى حمض الخل %
المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	المردود %	وزن الزيت	
1.53	0.46	1.3	0.40	1.56	0.47	0
2.066	0.62	1.93	0.58	2.06	0.62	2.5

2.4	0.72	2.23	0.67	2.43	0.73	5
4.66	1.399	4.1	1.23	4.6	1.406	7.5
6	1.80	5.1	1.53	6.06	1.82	10
7	2.10	6.63	1.99	7.06	2.12	12.5
7.76	2.33	6.99	2.097	7.86	2.36	14
7.43	2.23	6.76	2.03	7.41	2.225	15
7.33	2.2	4.96	1.49	7.33	2.199	17.5
7.03	2.11	4.03	1.21	6.79	2.037	20

يُلاحظ من بيانات الجدول رقم (19) أن أكبر قيمة لمردود عملية الاستخلاص كانت عند تركيز (14%) من حمض الخل باستخدام المذيبات المعتمدة في الدراسة.

تم تسجيل قيم معدّل الاستخلاص وقيم (RSD) في الجدول التالي بعد إجراء عدد من التجارب:

الجدول 20: تغيير معدّل الاستخلاص بتغيير تركيز حمض الخل

إيثر البترول		إيثانول		هكسان		محتوى حمض الخل %
RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	RSD%	معدّل الاستخلاص %	
2.5	1.97 ± 0.05	1.6	1.89 ± 0.03	0.9	2.01 ± 0.02	2.5
1.2	2.37 ± 0.03	0.4	2.20 ± 0.01	0.8	2.40 ± 0.02	5
1.3	4.58 ± 0.06	0.9	4.05 ± 0.04	0.9	4.56 ± 0.04	7.5
0.8	5.93 ± 0.05	1.4	4.97 ± 0.07	0.8	5.98 ± 0.05	10
0.9	6.92 ± 0.06	0.7	6.57 ± 0.05	0.4	7.00 ± 0.03	12.5
0.4	7.70 ± 0.03	0.8	6.91 ± 0.06	0.4	7.80 ± 0.03	14
0.3	7.39 ± 0.02	0.3	6.70 ± 0.02	0.3	7.38 ± 0.02	15
0.7	7.26 ± 0.05	1.2	4.88 ± 0.06	0.3	7.30 ± 0.02	17.5
0.6	6.98 ± 0.04	1	3.98 ± 0.04	0.4	6.71 ± 0.03	20

1-2-3 تأثير معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم

تمت معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم (2M) كما ذكر سابقاً لدراسة تأثير هذه المعالجة مع تأثير حمض الخل (14%) على مردود الاستخلاص، حيث تم وزن (30) غرام من البيرين مع إضافة (90) مل من كلٍ من المذيبات المستخدمة وتسجيل النتائج في الجدول أدناه:

الجدول 21: قيم مردود الزيت الموافقة لكل مذيب

رقم التجربة	1	2	3	4	5	6	معدل الاستخلاص %
هكسان	13.1	13.16	13.3	13.2	13.26	13.33	13.33 ± 0.07
إيثر البترول	12.8	12.76	12.7	12.77	12.81	12.8	12.77 ± 0.03
إيثانول	12.09	11.99	12	12.1	12.11	12.04	12.00 ± 0.04

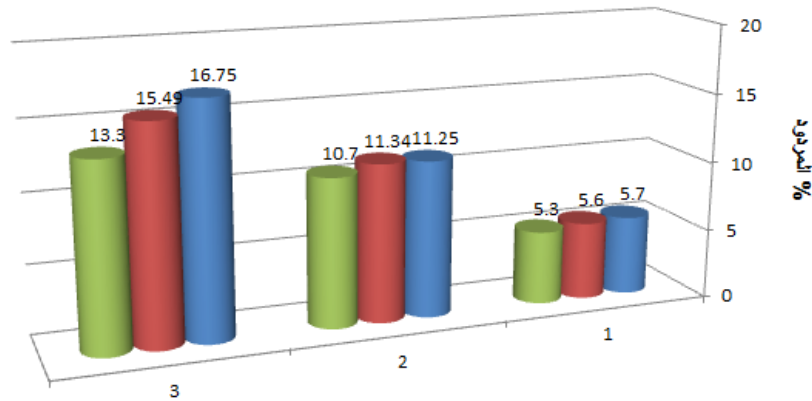
يُلاحظ من النتائج السابقة أهمية معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم لزيادة المردود، كما تتعزز عملية الاستخلاص بإضافة حمض الخل بالنسبة المثلث التي تم ذكرها سابقاً.

يوضح الجدول رقم (22) مقارنة النتائج بين المذيبات التي تم استخدامها والطرائق التي تم اعتمادها:

الجدول 22: قيم مردود الزيت لكل طريقة ومذيب مستخدم

مردود الزيت الناتج من استخدام كل مذيب %			طريقة الاستخلاص المستخدمة	
الإيثانول	إيثر البترول	الهكسان		
5.3	5.6	5.7	دون إضافة حمض الخل ودون معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	باستخدام جهاز سوكسليه
10.7	11.34	11.25	إضافة حمض الخل دون معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	(10) غ بيرين (250) مل مذيب
13.3	15.49	16.75	إضافة حمض الخل مع معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	(9) % حمض الخل
1.3	1.53	1.56	دون إضافة حمض الخل ودون معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	بالنقع دون تسخين (30) غ بيرين (90) مل مذيب

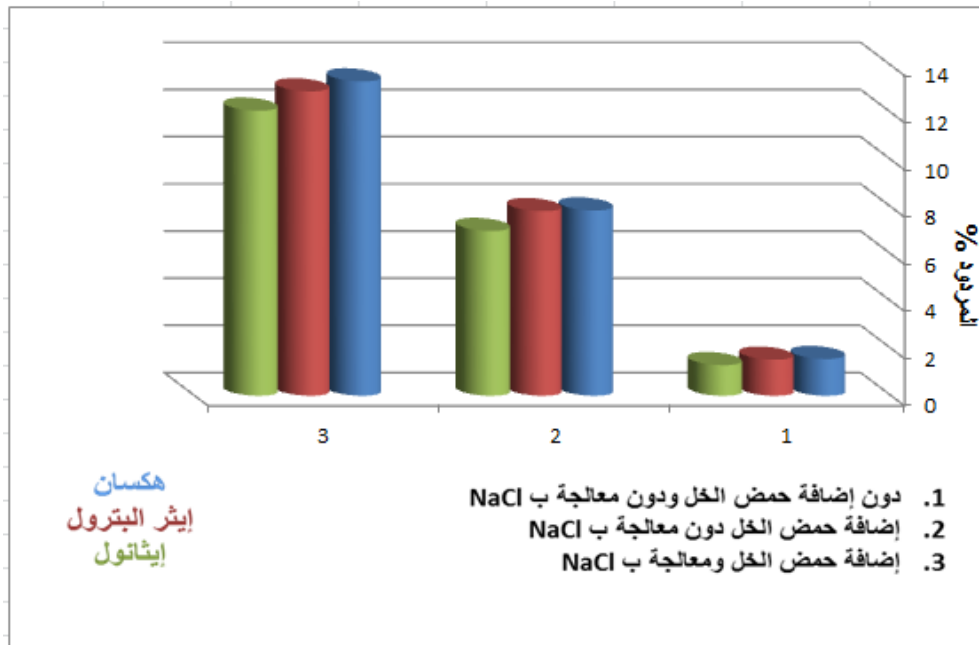
6.99	7.83	7.86	إضافة حمض الخل دون معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	(14) % حمض الخل
12.09	12.91	13.33	إضافة حمض الخل مع معالجة البيرين بكلوريد الصوديوم	



هكسان
إيثر البترول
إيثانول

1. دون إضافة حمض الخل ودون معالجة ب NaCl
2. إضافة حمض الخل دون معالجة ب NaCl
3. إضافة حمض الخل ومعالجة ب NaCl

الشكل 18: مردود الزيت وفق طريقة الاستخلاص بجهاز سوكسليه



هكسان
إيثر البترول
إيثانول

1. دون إضافة حمض الخل ودون معالجة ب NaCl
2. إضافة حمض الخل دون معالجة ب NaCl
3. إضافة حمض الخل ومعالجة ب NaCl

الشكل 19: مردود الزيت وفق طريقة الاستخلاص دون تسخين

1-3-3- نتائج الاستخلاص المتكرر

1-3-1-1 استخلاص زيت البيرين من عينة بيرين جافة

1-3-1-1-1 استخلاص الزيت باستخدام إيثر البترول

يوضّح الجدول رقم (23) قيمة المردود الكلي للزيت عند كل مكرّر للاستخلاص بمعدّل (6) مكرّرات خلال فواصل زمنية مختلفة:

الجدول 23: قيم مردود الزيت وزمن الاستخلاص

المردود %	المجموع	6	5	4	3	2	1	مكرر الاستخلاص
								زمن الاستخلاص
وزن الزيت /غرام/								
11.2	5.62	0.19	0.33	0.53	0.79	2.35	1.43	5 دقائق
11.8	5.92	0.07	0.49	0.66	0.83	2.38	1.49	10 دقائق
12.4	6.23	0.15	0.38	0.73	0.97	2.48	1.52	12.5 دقيقة
11.5	5.79	0.11	0.36	0.66	0.79	2.32	1.55	15 دقيقة

بلغ معدّل الاستخلاص من العينة الجافة باستخدام إيثر البترول $(11.72 \pm 0.30)\%$ ، كما بلغت نسبة استرجاع المذيب المستخدم في الاستخلاص (88%).

1-3-1-2-1 استخلاص الزيت باستخدام الإيثانول

بصورة مشابهة للتجارب السابقة تمّ إجراء الاستخلاص المتكرر باستخدام الإيثانول وتسجيل النتائج في الجدول أدناه:

الجدول 24: قيم مردود الزيت لكل زمن استخلاص

المردود %	المجموع	6	5	4	3	2	1	مكرر الاستخلاص
								زمن الاستخلاص
وزن الزيت /غرام/								
11.1	5.57	0.1	0.32	0.67	0.71	2.38	1.39	5 دقائق

11.5	5.75	0.27	0.33	0.52	0.79	2.4	1.43	10 دقائق
11.9	5.95	0.28	0.37	0.43	0.84	2.5	1.53	12.5 دقيقة
9.9	4.95	0.06	0.29	0.32	0.51	2.23	1.54	15 دقيقة

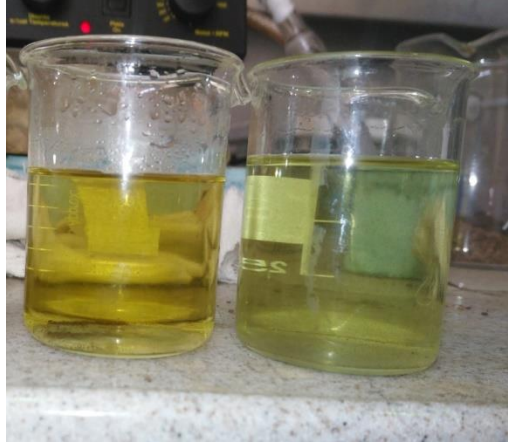
توضّح القيم المذكورة في الجدول رقم (24) مردود الزيت لكل زمن استخلاص، حيث تمّ الحصول على مردود استخلاص بمعدّل $(11.1 \pm 0.6)\%$ عند (12.5) دقيقة، وبلغت نسبة استرجاع الإيثانول المستخدم في الاستخلاص (91%).

توضّح الصورة في الشكل رقم (20) طريقة الاستخلاص المتكرّر للبيرين:



الشكل 20: نقع البيرين بالمذيب وفق طريقة الاستخلاص المتكرّر

كما توضّح الصورة في الشكل رقم (21) لون المحلول الناتج عند الاستخلاص المتكرّر من عيّنة البيرين المجفّفة باستخدام كل من الإيثانول وإيثر البترول:



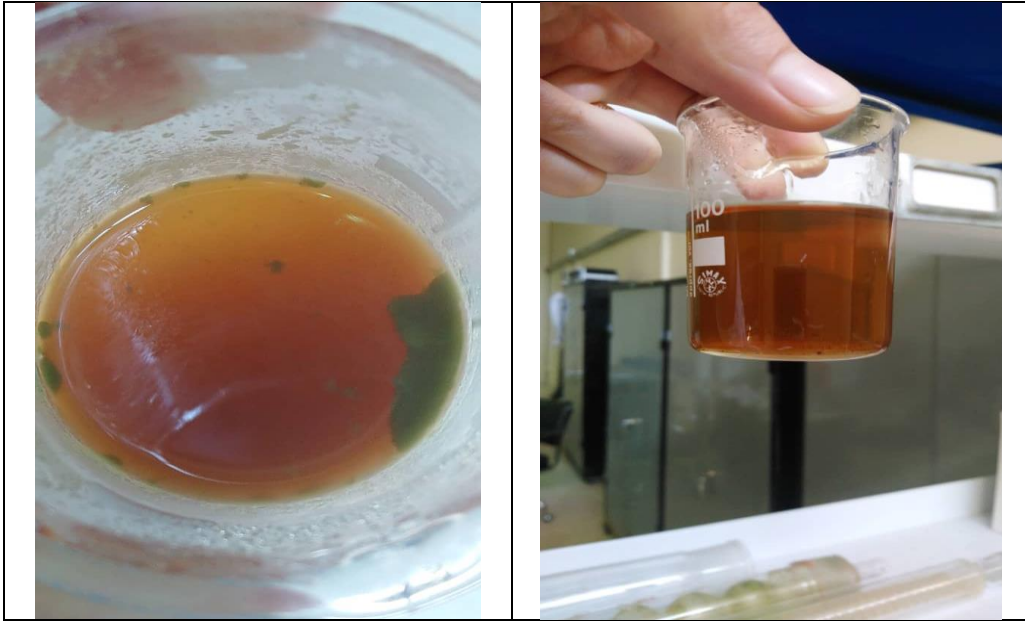
الشكل 21: المحلول الناتج من عملية الاستخلاص المتكرر

2-3-1 استخلاص زيت البيرين من عينة رطبة باستخدام الإيثانول

يوضح الجدول رقم (25) نتائج تجارب الاستخلاص، التي تم إجراؤها بشكل مشابه لما سبق ذكره، على النحو التالي:

الجدول 25: يوضح مردود الزيت الناتج في كل مرة من الاستخلاص

المردود بالنسبة للوزن الرطب %	المجموع	6	5	4	3	2	1	مكرر الاستخلاص
		وزن الزيت /غرام/						زمن الاستخلاص
3.98	1.99	0.2	0.15	0.32	0.53	0.79	1	5 دقائق
2.88	1.44	0.09	0.13	0.17	0.37	0.68	1.26	10 دقائق
3.68	1.84	0.08	0.12	0.26	0.49	0.89	1.37	12.5 دقيقة
3.44	1.27	0.05	0.11	0.27	0.43	0.86	1.32	15 دقيقة



الشكل 22: لون المحلول الناتج من الاستخلاص المتكرر وتوزع قطيرات الزيت ضمنه

تبيّن من التجارب السابقة أنّ الناتج من عملية الاستخلاص في المكرر الأول يتكوّن من مزيج للزيت مع بعض المركّبات المنحلّة في الماء، حيث يستخلص الإيثانول من البيرين الرطب السكريات والبولي فينولات وبعض أنواع المعادن والمواد العضوية التي تكون متواجدة في البيرين الرطب أساساً،⁽¹⁰⁸⁾ كما هو مبين في الشكل رقم (22)، لذلك لا يمكن حساب مردود الزيت بالنسبة للوزن مع وجود كل هذه المركبات، إضافةً لما سبق صعوبة استرجاع الإيثانول بعملية التقطير من مزيج الماء والإيثانول المستخلص من البيرين الرطب، وبالتالي خسارة كمية كبيرة من المذيب المستخدم، لذلك تمّ حساب المجموع و مردود الاستخلاص بإهمال ناتج المكرر الأول وعلى أساس الوزن الرطب لعينة البيرين كما هو موضّح في الجدول رقم (25).

يوضّح الجدول رقم (26) حجم المذيب الناتج والحجم المسترجع وكمية الزيت المستخلصة عن كل مكرّر في الاستخلاص، حيث تمّ الانطلاق من 50 غرام بيرين رطب (نسبة الرطوبة 48.8%) وإضافة (75) مل من الإيثانول في كل مرة:

الجدول 26: حجم الإيثانول الناتج والمسترجع ووزن الزيت المستخلص

رقم التجربة	1	2	3	4	5	6	7
حجم المحلول الناتج (ماء + إيثانول + زيت)	58	72	71	72	71.5	72.5	72

55	54	54	54	55	56	-	حجم الإيثانول المسترجع
0.04	0.07	0.12	0.26	0.47	1.06	1.56	وزن الزيت الناتج عن الاستخلاص
						0.61	

لمعرفة كمية الزيت المستخلصة ضمن ناتج الاستخلاص الأول تم إضافة الهكسان للمحلول،
واتباع الخطوات التالية:

1. وزن (50) غرام من البيرين الرطب رطوبته (48.8%) وإضافة (75) مل من الإيثانول.
 2. نقع البيرين مدة (12.5) دقيقة، ثم فصل المزيج الذي يتكوّن من المذيب والماء والزيت عن البيرين.
 3. إضافة حجم مماثل من الهكسان للحجم الناتج من المزيج السابق عند النقع لأول مرّة وذلك لفصل الزيت عن الماء والإيثانول، حيث أنّ الهكسان يُعتبر مذيب غير قطبي ينحلّ فيه الزيت ذو الطبيعة اللاقطبية أيضاً.
 4. تتكوّن طبقتين عند إضافة الهكسان طبقة تحتوي الهكسان والزيت وطبقة تتكوّن من الماء والإيثانول.
 5. يتم أخذ محلول الهكسان والزيت لتقطيره لفصل الزيت، حيث كان وزن الزيت الناتج (0.61) غرام من الوزن الناتج (1.56) غرام، كما تمّ استرجاع الهكسان بعملية التقطير.
 6. يتشكّل مزيج من الماء والإيثانول يصعب فصله بالتقطير.
 7. يتم تكرار عملية النقع لاستخلاص كامل الزيت المتبقي في العينة.
 8. كانت نسبة الاسترجاع لكمية الإيثانول المستخدمة في تجربة الاستخلاص المتكرّر (62.4%).
- وبناءً على ماسبق تمّ الاستغناء عن ناتج الاستخلاص الأول لانخفاض نسبة الزيت ضمنه.

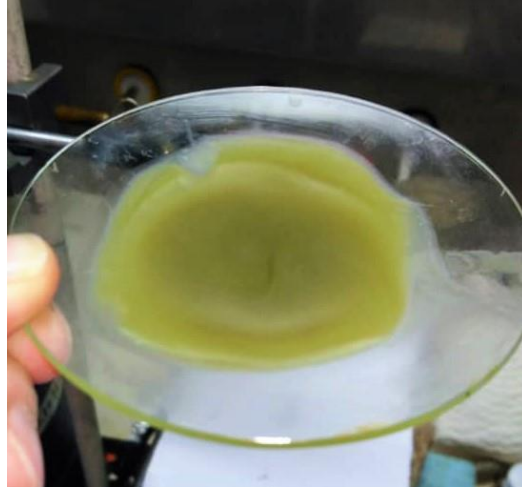
1-4- النتائج العامة لعمليات الاستخلاص

1. يجب تجفيف البيرين للتخلص من الرطوبة ممّا يزيد من مردود الاستخلاص.
2. يزداد مردود الاستخلاص عند معالجة البيرين بمحلول محضّر من كلوريد الصوديوم.
3. وجود مادة مضافة كحمض الخل يزيد من مردود الاستخلاص.

4. الهكسان أفضل مذيب للاستخلاص مع مردود يصل إلى (16.75)%، يليه إيثر البترول بنسبة (15.49)%، ثم الإيثانول (13.3)%، وذلك باستخدام طريقة سوكسليه.
5. الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه يعطي مردود أفضل من طريقة الاستخلاص بالنقع دون تسخين.
6. يجب التقطير في طرق الاستخلاص لاسترداد المذيب من أجل إعادة تدويره.
7. تتراوح نسبة استرجاع المذيب بين (80-84)% بعد انتهاء عملية الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه مع انخفاض كمية حمض الخل ضمنه بنسبة (15)%.
8. تتراوح نسبة استرجاع المذيب وفق طريقة النقع بين (83-87)%.
9. طريقة الاستخلاص المتكرر من البيرين الرطب باستخدام الإيثانول واسترجاع المذيب عند الاستخلاص تجربة قابلة للتطبيق فنياً ولكنها غير مجدية اقتصادية، وذلك لسببين:
 - صعوبة استرجاع الإيثانول المستخدم في الاستخلاص من مزيج الكحول/الماء حيث يصعب فصله ضمن الإمكانيات المتاحة في العمل، حيث بلغت نسبة استرجاع الإيثانول الكليّة (62.4)%.
 - يُرافق الناتج المستخلص في المكرّر الأوّل مركّبات أخرى عالية القطبية منها البولي فينولات والسكريات ومركّبات قلوية وبعض المعادن لذا هنالك صعوبة في حساب مردود الزيت الناتج، لذلك يُنصح بتجفيف العينة والتخلّص من الرطوبة قبل إجراء عملية الاستخلاص.

1-5- توصيف زيت البيرين الخام

يكون زيت البيرين الخام الناتج عن عملية الاستخلاص بلون أخضر داكن كما توضّحه الصورة في الشكل رقم (23)، له رائحة وطعم كريهين:



الشكل 23: زيت البيرين الناتج من عملية الاستخلاص

1-5-1 نتائج الاختبارات الكيميائية

تمّ تسجيل نتائج الاختبارات المنقّذة (الجدول رقم 27) لتحديد قرائن عينة زيت البيرين الخام ومقارنتها مع قيم مرجعية⁽⁹¹⁾ لكل من زيت الزيتون البكر وزيت البيرين المكرّر:

الجدول 27: نتائج قرائن زيت البيرين الخام

الموصفة	زيت زيتون بكر ⁽⁹¹⁾	زيت بيرين خام	زيت بيرين مكرّر ⁽⁹¹⁾
قرينة الحموضة	أقل من 2	12.21	أقل من 0.3
قرينة البيروكسيد	أقل من 20	27.47	أقل من 5
قرينة التصبن	184-196	117.81	182-193
قرينة الانكسار	1.4677-1.4705	1.4630-1.4601	1.4680-1.4707

يُلاحظ من الجدول أعلاه أنّ أعلى قيمة لقرينة الحموضة تعود لزيت البيرين الخام وهذا يؤكّد على احتوائه على أعلى نسبة من الحموض الدسمة الحرّة، كما أنّ قيمة قرينة البيروكسيد الموافقة لزيت البيرين الخام مرتفعة بسبب احتوائه على أكبر كمية من البيروكسيدات كنتيجة لتعرضه للأكسدة تبعاً لشروط وزمن مرحلة تخزين البيرين، وخلال عمليات الاستخلاص ومرحلة تقطير المذيبات.

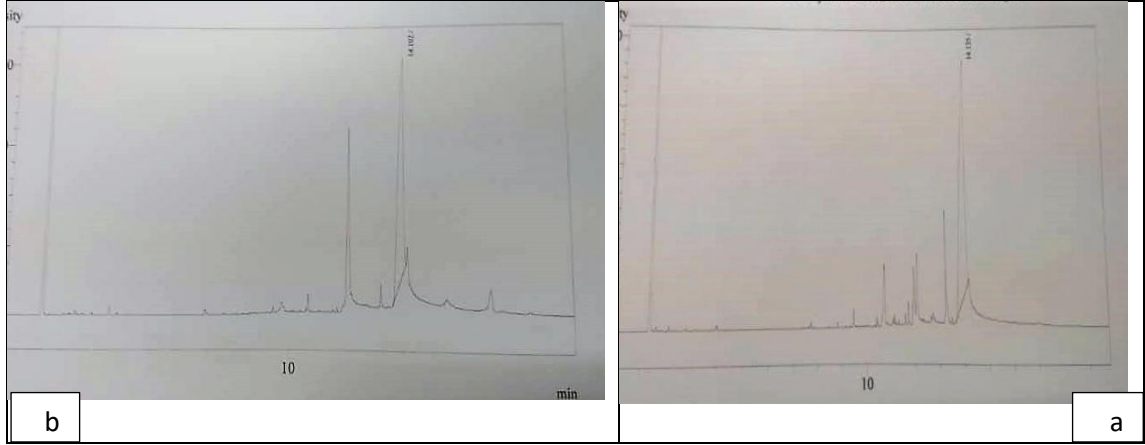
1-5-2 نتائج الكروماتوغرافيا الغازية

يعرض الجدول رقم (28) زمن الاحتفاظ ومساحة القمة الناتجة لحمض الأوليك ضمن عيني حمض الأوليك العياري ومزيج الحموض الدسمة الناتجة عن الحلمهة القلوية المائية لزيت البيرين:

الجدول 28: مساحات القمم الناتجة وزمن الاحتفاظ

مساحة القمة	زمن الاحتفاظ min	العينة
8018130	14.102	عينة عيارية Oleic acid C18:1
11260342	14.135	مزيج الحموض الدسمة الناتجة عن حلمهة زيت البيرين

تمّ اعتماداً على النتائج السابقة حساب نسبة حمض الأوليك في مزيج الحموض الدسمة الناتجة عن الحلمهة القلويّة المائيّة لزيت البيرين، والتي بلغت (71.21%). يعرض الشكل رقم (24) كروماتوغرام مزيج الحموض الدسمة الناتجة عن حلمهة زيت البيرين مقارنةً مع كروماتوغرام عينة حمض الأوليك العياري:



الشكل 24: كروماتوغرام حمض الأوليك (b) ومجموعة الحموض الدسمة (a)

2- الاصطناع

تمّ إجراء عدد من التجارب باستخدام المبادرات، التي سبق ذكرها في الفقرة (2-2-4)، وكانت نتائج التوصيف عائدة للبوليمير الناتج عن استخدام كاشف فينتون (Fenton's reagent) كمبادر، بينما لم تظهر هذه النتائج للبوليمير الناتج عن استخدام (KPS) كمبادر، ويوضّح الشكل رقم (25) شكل ولون البوليمير الناتج من عملية تطعيم النشاء.



الشكل 25: البوليمير المطعم

تم تسجيل القيم والنتائج في الجدول رقم (29).

الجدول 29: الكميات المستخدمة في تحضير البوليمير المطعم

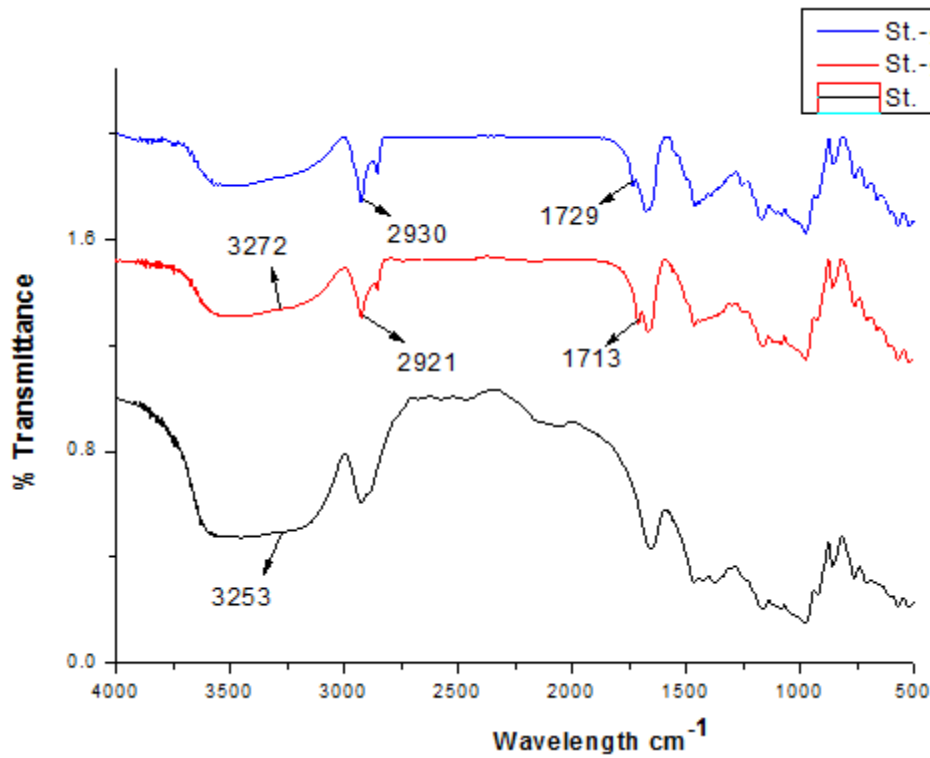
وزن البوليمير g	وزن الزيت g	الماء الأوكسجيني ml	KPS g	FAS g	وزن النشاء g	رقم التجربة
0.48	1.023	-	0.0203	0.012	0.501	1
0.45	1.04	-	0.0210	0.013	0.504	2
0.47	1.023	-	0.023	-	0.5013	3
0.42	1.031	0.5	-	0.1	0.505	4
0.39	1.04	0.5	-	0.050	0.509	5
0.45	1.04	0.5	-	-	0.506	6
0.44	1.04	0.5	-	0.102	0.508	7
0.45	1.05	0.5	-	0.104	0.507	8
0.44	1.06	0.5	-	0.103	0.506	9
0.46	1.04	0.5	-	0.102	0.503	10

2-1- توصيف البوليمير

أظهرت نتائج التوصيف المبادر المناسب في عملية التطعيم على النشاء وذلك بعد توصيف البوليميرات المطعمة الناتجة التي تم تحضيرها:

1-3-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (Fourier-transform infrared spectroscopy)

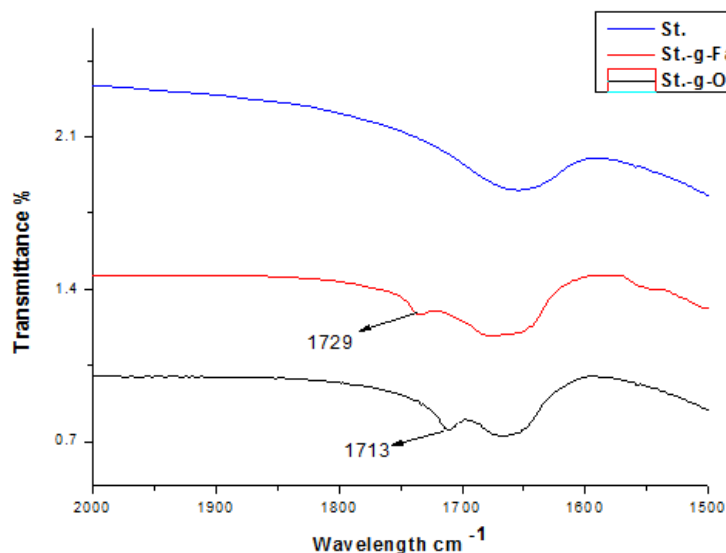
تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (الشكل 26) لدراسة أكثر تعمقاً فيما يخص بنية النشاء المطعم والعادي، وذلك من خلال تعيين الزمر الوظيفية الرئيسية والتعديلات الموافقة في البنية. تُعزى عصابة الامتصاص العريضة عند 3253 cm^{-1} في طيف النشاء إلى اهتزاز الامتطاط لزمر الهيدروكسيل -OH، بينما تعود القمم عند ($1157, 1080, \text{ and } 997\text{ cm}^{-1}$) لامتطاط الرابطة -CO- والمميّزة لمتعدد السكاريد، حيث تعتبر القمّتين ($1157 \text{ and } 1080\text{ cm}^{-1}$) علامة فارقة لحلقات الجلوكوز، كما تشير عصابة الامتصاص عند 2932 cm^{-1} لامتطاط الرابطة C-H في حلقات الجلوكوز للنشاء.⁽¹⁰⁹⁾



الشكل 26: الأطياف لكل من النشاء والنشاء المطعم بالأوليبيك أسيد والنشاء المطعم بالحموض الدسمة

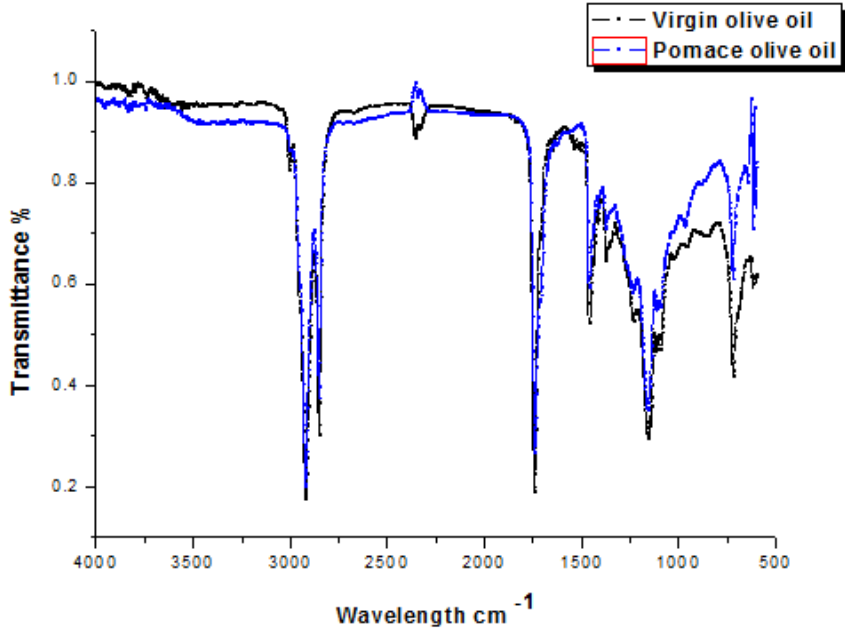
تقدّم هذه المطيافية دليلاً واضحاً على حدوث تفاعلات التطعيم على السلاسل السكرية من خلال بعض المشاهدات لعلّ من أهمّها ظهور قمة جديدة عند 1725 cm^{-1} تؤكّد تشكّل الرابطة الإسترية، وتعود لزمر الكربوكسيل، التي تظهر عادةً عند القيمة 1711 cm^{-1} في حمض الأوليبيك. ويمكن عند مقارنة الأطياف قبل وبعد عملية التطعيم في الشكل رقم (27) ملاحظة

الازدياد النسبي في القمة 2927 cm^{-1} الخاصة بامتطاط الرابطة C-H، ويمكن ربط ذلك بزمر الميثيل والميثيلين في مستبدلات الحموض الدسمة المطعمة، بينما يُلاحظ على التوازي تناقص في شدة العصابة العريضة عند 3253 cm^{-1} ، حيث يمكن تفسير هذه الظاهرة بتناقص عدد زمر الهيدروكسيل، التي تحوّلت إلى زمر إستر نتيجة تفاعلات التطعيم.



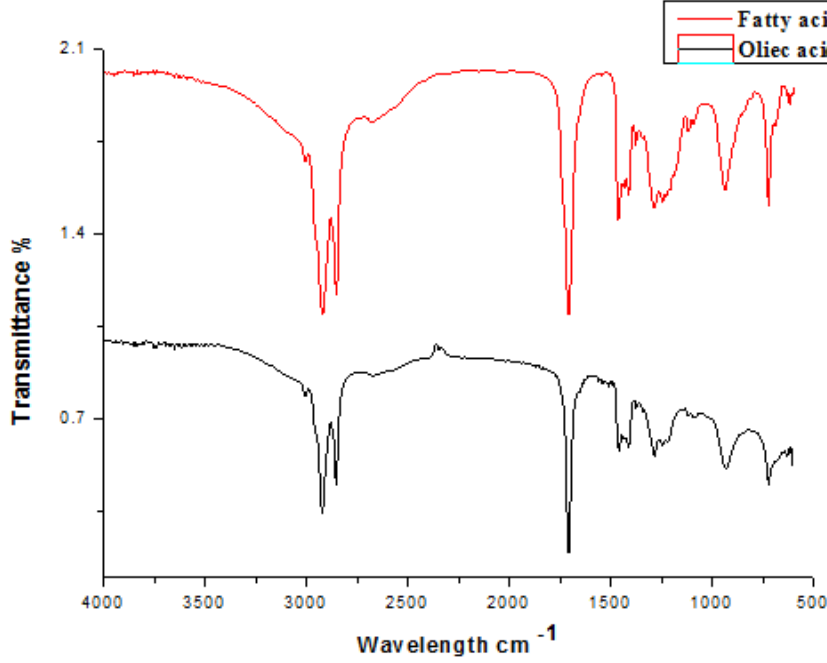
الشكل 27: طيف ماتحت الأحمر للنشاء والنشاء المطعم بالأوليبيك أسيد والنشاء المطعم بالحموض الدسمة

يُلاحظ عند إجراء مطيافية ماتحت الأحمر لكل من زيت الزيتون البكر وزيت البييرين الخام تطابقاً بين الطيفين شبه كامل كما هو مبين في الشكل رقم (28).



الشكل 28: طيف ما تحت الأحمر لكل من زيت الزيتون وزيت البيرين

يوضح الشكل رقم (29) طيف ما تحت الأحمر لكل من حمض الأوليك ومجموعة الحموض الدسمة الناتجة عن حلمة زيت البيرين الخام، حيث يُلاحظ وجود تشابه بين الطيفين بالقمم المميّزة التالية: الرابطة (C=O) عند 1711 cm^{-1} والرابطة (C-H) عند 2927 cm^{-1} والرابطة (CH₂-) عند 3006 cm^{-1} والرابطة (O-H) عند 2924 cm^{-1} ، مما يثبت وجود حمض الأوليك بنسبة عالية ضمن مزيج الحموض الدسمة المستحصلة من حلمة زيت البيرين الخام.

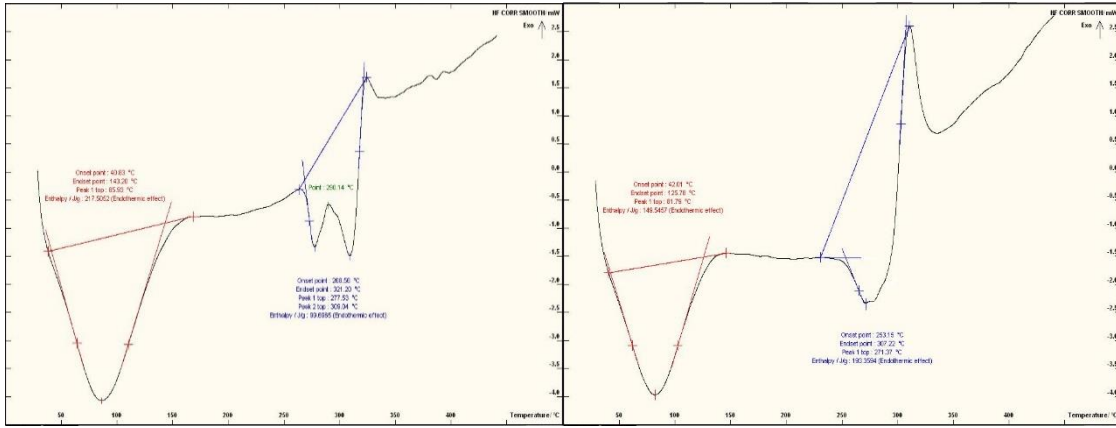


الشكل 29: طيف ما تحت الأحمر لكل من حمض الأوليك ومجموعة الحموض الدسمة

2-3-2 التحلل الحراري الإنتالبي التفاضلي الماسح (Differential Scanning Calorimetry)

يختلف النشاء في سلوكه الحراري عن اللدائن الحرارية التقليدية كونه يصنّف ضمن البوليميرات الطبيعية نصف المتبلورة (Semi-crystalline)، التي تتألف من نوعين مختلفين من السلاسل السكرية، حيث يعتبر دراسة السلوك الحراري للنشاء عملية صعبة للغاية كونها تتعلّق بمتغيرات عديدة مثل البنية البلورية ومحتوى الرطوبة بالإضافة إلى تمتّع النشاء بناقلية حرارية سيئة ومروره بالعديد من التغييرات (الفيزيائية-الكيميائية) أثناء عملية التسخين. (110)

يُظهر منحنى DSC للنشاء العادي والمطعم (الشكل 30) وجود انتقالين حراريين مميزين من النوع الماص للحرارة (نحو الأسفل في المنحني)، حيث يمثّل الانتقال الأول ($T_g(\text{St.}) = 86.6$)، $T_g(\text{gSt.}) = 81.8$) تبخّر المواد المتطايرة في العينتين، بينما يعود الانتقال الثاني ($T_m(\text{St.}) = 271.4$)، $T_m(\text{gSt.}) = 290.1$) لانصهار بلّورات النشاء، حيث يلاحظ قمة وحيدة لكل انتقال حراري ما عدا الانتقال الحراري الأخير الخاص بالنشاء غير المطعم ينفرد بوجود قمتين مميزتين.

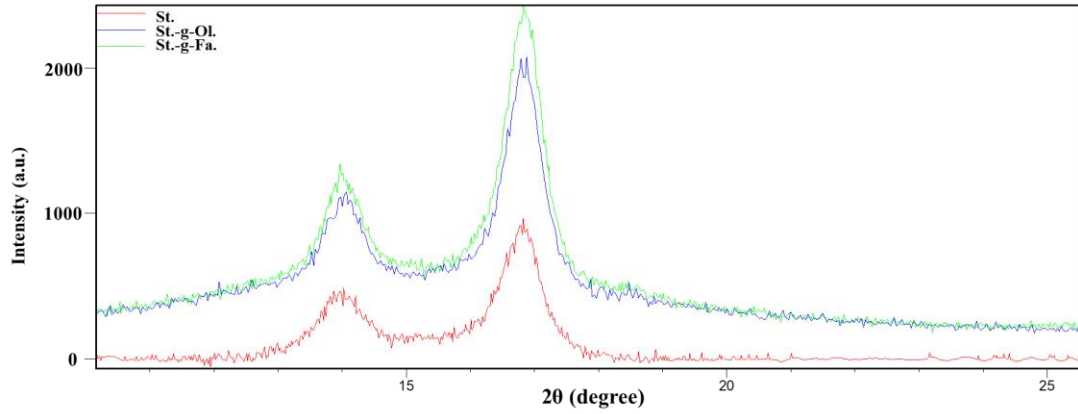


الشكل 30: نتائج اختبارات ال DSC (يمين الصورة النشاء، يسار الصورة النشاء المطعم)

تذكر المراجع العلمية قيماً متباينةً للانتقالين سابقين الذكر ضمن مجال واسع لدرجات الحرارة تبعاً للمتغيرات المذكورة أعلاه، لكن يمكن مقارنة القيم قبل وبعد عملية التطعيم حيث تشير النتائج إلى تناقص في قيم الانتقالين الحراريين، التي تشير إلى قابلية أفضل للتشكيل في التطبيقات العملية، ويمكن تفسير هذا التناقص بوجود مستبدلات حمض الأوليك وباقي الحموض الدسمة في المزيج الناتج عن حملة زيت البيرين في النشاء المطعم، التي تعمل على هيئة ملدن داخلي.⁽¹¹¹⁾

3-3-2 انعراج الأشعة السينية (X-ray diffractometer)⁽¹¹²⁾

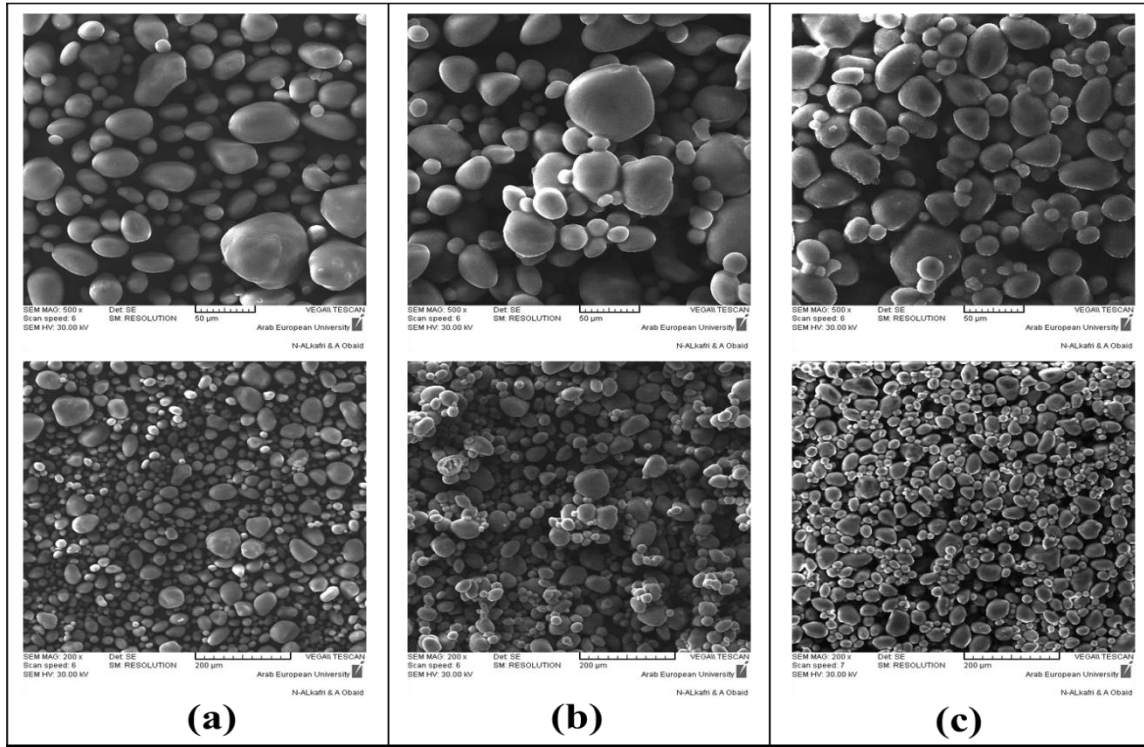
تم تسجيل أطياف انعراج الأشعة السينية لكلٍ من النشاء النقي والنشاء المطعم بحمض الأوليك وبالحموض الدسمة أحادية الوظيفة الناتجة عن حملة زيت البيرين، حيث يتمثل الهدف الرئيسي من ذلك بدراسة البنية البلورية وتغيراتها في الأجزاء البلورية أو عديمة الشكل جراء عملية التطعيم كون النشاء يمتلك بالعموم بنية نصف متبلورة (Semi-crystalline).⁽¹¹³⁾ تُظهر أطياف الانعراج (الشكل رقم 31) بوضوح أنّ البنية البلورية لم تتشوّه كما يجري عادةً في تفاعلات التطعيم، لكن على النقيض يشير ازدياد الشدة النسبية للقمم التقليدية المميّزة للنشاء عند القيمتين ($2\theta: 13.9^\circ$ & 16.8°) على انتظام بلّوري أكبر في البنية مع غياب كامل للأجزاء عديمة الشكل في الطيف. ويمكن تفسير النتائج السابقة بأن تفاعلات عملية التطعيم سواءً كانت باستخدام حمض الأوليك أو بالحموض الدسمة أحادية الوظيفة الناتجة عن حملة زيت البيرين قد جرت على الجزء عديم الشكل في بنية النشاء بينما لم تحدث نفس الظاهرة على القسم البلّوري للبنية.



الشكل 31: طيف أشعة XRD لكل من النشاء والنشاء المطعم

2-3-4 المسح المجهر الإلكتروني (Scanning Electron Microscopy)

تُظهر عينات المجهر الإلكتروني الماسح حبيبات النشاء الأساسية غير المطعمة على هيئة حبيبات بيضوية إلى إهليلجية الشكل ذات سطح أملس تتراوح أبعادها ما بين (5-20 μm)، بينما يلاحظ حدوث تشوه بسيط وجزئي في البنية الحبيبية للنشاء بعد عملية التطعيم تتمثل بظهور التصاقات ما بين الحبيبات، حيث تندمج حبيبات النشاء الكروية معاً لتشكل تجمعات جزيئية أكبر نسبياً بعد تطعيم سلاسل النشاء بحمض الأولييك أو بمزيج الحموض الدسمة الناتجة عن حلمهة زيت البيرين. تتوافق النتائج السابقة مع مخرجات طيف انعراج الأشعة السينية من حيث أنّ البنية لم تتشوه بشكل كامل لا بل اتجهت نحو الانتظام نوعاً ما كما هو مبين على الشكل (32).

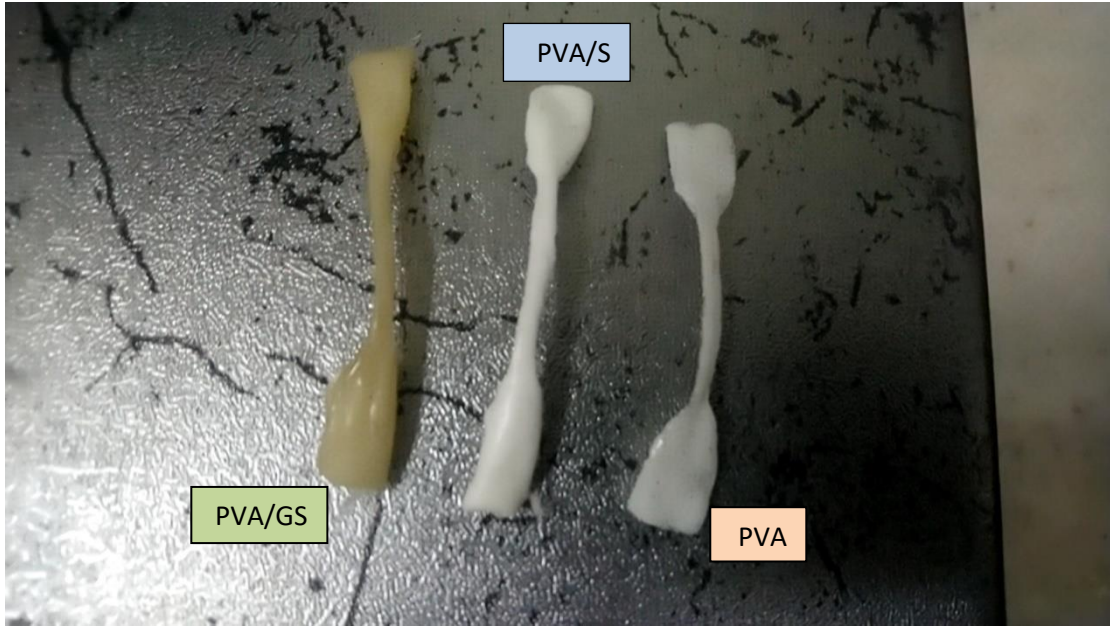


الشكل 32: صور المجهر الالكتروني الماسح لكل من النشاء (a) والنشاء المطعم بحمض الأوليك (b) والنشاء المطعم بمزيج الحموض الدسمة (c)

3- التطبيق العملي

يمكن تلخيص أهم الملاحظات التجريبية كما يلي:

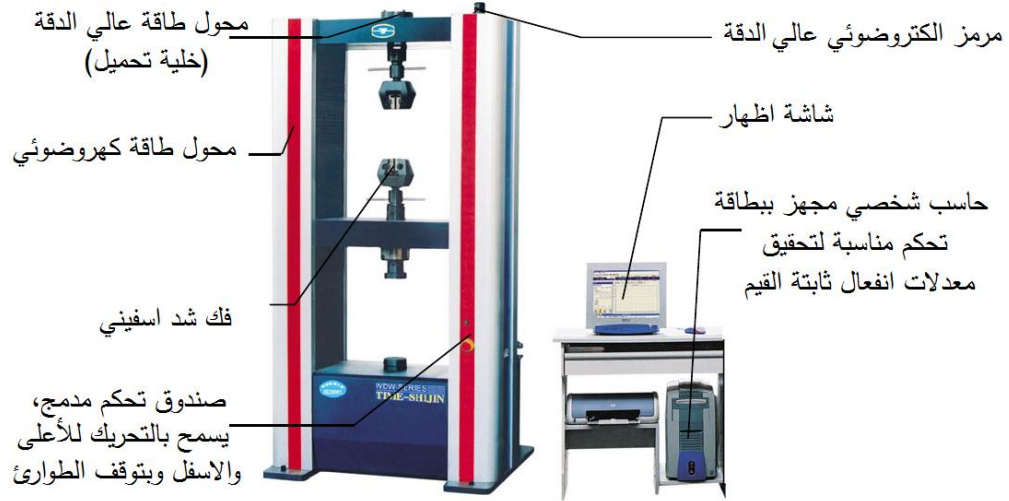
1. أعطت نسبة (6) غرام من المادة ل (42.5) مل من الماء المقطر أفضل نتيجة للمزج.
2. أهمية التسخين مع التحريك الميكانيكي المستمر والفعال للحصول على مزيج متجانس.
3. إضافة الغليسيرين ضرورية كملدن ولتتمام عملية المزج والتجانس أثناء التحريك.
4. عينة PVA/GS كانت بلون بني مغاير للون عينة PVA و عينة PVA/S والسبب يعود لاستخدام كاشف فينتون FAS.
5. توضّح الصورة المبينة على الشكل رقم (33) شكل العينات الناتج بعد وضعها في قالب سيليكوني وتجفيفها في الفرن.



الشكل 33: العينات من اليسار إلى اليمين كما هو موضح في الصورة

3-1- اختبار الشد الستاتيكي

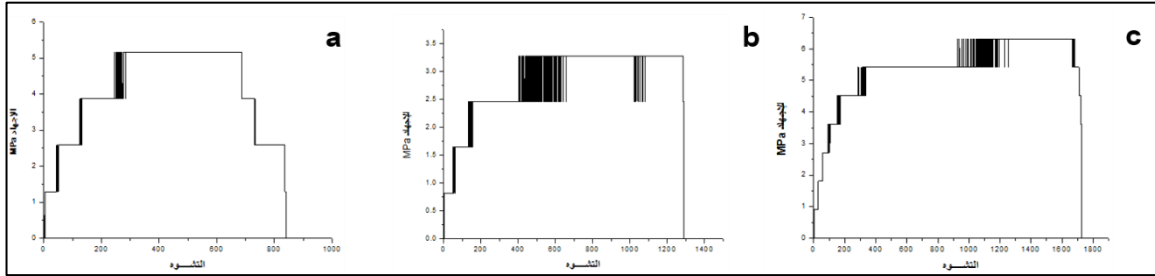
ضمن سياق العمل على تنفيذ اختبارات الشد الخاصة في البحث الحالي، تم استخدام جهاز اختبار ميكانيكي عام طراز WDW-50، من إنتاج الشركة الصينية Jinan Kason Testing Equipment. يوضح الشكل رقم (34) صورة هذا الجهاز. صُمم هذا الجهاز وجُهز بما يلزم لتطبيق اختبارات شد وضغط وانعطاف وقص على عينات معدنية وخشبية ومطاطية وبلاستيكية، ويتكوّن هذا الجهاز من إطار رئيسي وحاسب شخصي وطابعة، حيث تُؤمن الاستطاعة اللازمة للتحميل من خلال محرّك كهربائي، وتقاس الحمولة الناتجة عن ذلك من خلال خلية تحميل عالية الدقة.



الشكل 34: جهاز الشد الميكانيكي

2-3- نتائج اختبارات الشد الستاتيكي

يعطي الشكل رقم (35) منحنيات (الإجهاد- تشوه) لعينات PVA و PVA مع النشاء و PVA مع النشاء المطعم على الترتيب.



الشكل 35: منحنيات (إجهاد- تشوه) لـ (a) عينة PVA، (b) عينة PVA/S، (c) عينة PVA/GS

يعطي الجدول رقم (30) مقاومة الشد ومعامل المرونة والاستطالة لعينات اختبار الشد الستاتيكي:

الجدول 30: نتائج اختبار الشد للعينات

رقم العينة	رمز العينة	مقاومة الشد σ_{mean} (MPa)	معامل المرونة E_{mean} (MPa)	الاستطالة عند الانهيار ϵ_{mean} (%)
1	PVA	5.5	0.0098	104.12
2	PVA/S	3.84	0.0062	92.06

123.6	0.0048	5.84	PVA/GS	3
-------	--------	------	--------	---

3-3- مناقشة نتائج اختبارات الشد الستاتيكي

بمقارنة قيم مقاومات الشد ومعاملات المرونة والاستطالة عند الانهيار الموافقة للعينات الثلاث، مع بعضها البعض والواردة في الجدول (29) يمكن ملاحظة النقاط التالية:

- مقاومة الشد لعينة PVA/GS هي الأعلى بين القيم.
- تنخفض مقاومة الشد عند استخدام النشاء دون تطعيم مع PVA.
- تزداد الاستطالة بنسبة 123.6% في عينة PVA/GS.

تتمتع البوليميرات ذات المنشأ النباتي كالنشاء بخواص ميكانيكية أضعف مقارنةً بالبوليميرات المصنعة مثل بولي فينيل الكحول PVA، حيث يظهر ذلك جلياً في نتائج العينة PVA/S والتي تنخفض قيمتي مقاومة الشد والاستطالة لها. يمكن تفسير نتائج اختبارات الشد الستاتيكي لعينة PVA/GS برابطها مع نتائج مطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD) والتي أظهرت أن النشاء المطعم يتمتع ببنية بلورية أكثر انتظاماً من النشاء العادي، الأمر الذي انعكس بشكل إيجابي على المواصفات الميكانيكية للعينة وجعلها أفضل من مثيلاتها. ويمكن القول بأن تطابق نتائج الاختبارات البنوية والتطبيقية للعينة PVA/GS يثبت نجاح عملية تطعيم النشاء في الحصول على بوليمير قابل للتحلل بيولوجياً دون التأثير على الخواص الميكانيكية للبوليمير الصناعي، لا بل ساهم في تحسين جزئي لهذه الخواص وجعل المادة المركبة أكثر قابلية للتشكيل.

1- المقترحات والتوصيات

يُقَدِّم العمل المخبري، الذي تمَّ القيام به في القسم الأول من هذا البحث، نموذجاً مخبرياً متكاملًا لاستخلاص زيت البيرين باستخدام طرائق مختلفة، وعليه يمكن اعتماد النتائج المستخلصة من أمثلة الشروط التجريبية للاستخلاص والانطلاق منها إلى مستوى وحدة إرشادية. وقد تمَّ البدء عملياً بإنشاء نموذج تطبيقي مباشر لاستخلاص زيت البيرين يحاكي التجارب المخبرية المنفذة في هذا البحث. ويمكن استثمار الوحدات الإرشادية آفة الذكر بإلحاقها بمعاصر الزيتون لاستخلاص زيت البيرين محلياً بكفاءة عالية ممَّا يتيح إمكانية استثماره في تطبيقات صناعية أو غذائية أو تجميلية مختلفة عن صناعة الصابون، وذلك من خلال:

➤ التفكير بشكل علمي وعملي للتعامل مع هذه المنتجات لإعادة تدويرها واستخدامها بشكل مدروس يوفر مردود اقتصادي جيّد.

➤ إقامة ندوات وحملات توعية لإرشاد المزارعين وأصحاب المعاصر حول أهمية هذا المنتج الثانوي (البيرين) بهدف الاستفادة منه من الناحية الاقتصادية.

يتضمَّن القسم الثاني من هذه الدراسة نتائج عمل مخبري أولي لاصطناع بوليمير أساسه مادة النشاء ومطعم بالحموض الدسمة الناتجة عن حلمة زيت البيرين المستخلص بجهاز سوكسليه، وعليه يمكن البناء على النتائج الأولية الواعدة لاستكمال هذا الجزء من العمل وتطويره وفق ما يلي:

➤ أمثلة شروط تفاعل تطعيم الحموض الدسمة على النشاء.

➤ استكمال توصيف البوليمير المطعم بإجراء الاختبارات ذات الصلة والضرورية للتثبت من قابليته للتحلل حيويًا.

➤ حلمة زيت البيرين بوساطة قلووية في وسط عضوي من الميثانول للحصول على إسترات الميثيل الموافقة للحموض الدسمة أحادية الوظيفة، وسبر إمكانية استثمارها في تفاعل التطعيم على النشاء.

➤ سبر إمكانية تطعيم الحموض الدسمة أحادية الوظيفة أو إستراتها على ركازات سكرية أخرى مثل السيللوز لتحضير بوليميرات مطعمة تمتلك تطبيقات مختلفة وقابلة للتحلل الحيوي.

1- المراجع

- 1) Liphschitz, N., Gophna, R., Hartman, M., & Biger, G. (1991). The beginning of olive (*olea europaea*) cultivation in the old world: A reassessment. *Journal of Archaeological Science*, 18(4), 441–453.
- 2) De Graaff, J., & Eppink, L. A. A. (1999). Olive oil production and soil conservation in southern Spain, in relation to EU subsidy policies. *Land Use Policy*, 16(4), 259–267.
- 3) Fiorino, P., & Nizzi, G. F. (1992). The spread of olive farming. *Olivae*, 44:9.
- 4) Meziane, S., & Mesbahi, N. (2012). Determination of moisture diffusivity and activation energy in thin layer drying of olive pomace. *International Journal of Food Engineering*, 8(3).
- 5) WWF. (2001). EU policies for olive farming. *Unsustainable on all Counts*. WWF & BirdLife Joint Report, p 16.
- 6) وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي (2018) المجموعة الإحصائية لعام 2018، متوفرة من خلال الصفحة الإلكترونية (<http://moaar.gov.sy/main/archives/21619>).
- 7) Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2007). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 1–26.
- 8) Bianchi, G. (2003). Lipids and phenols in table olives. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105(5), 229–242.
- 9) Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261–5269.
- 10) García-Ibañez, P., Cabanillas, A., & Sánchez, J. M. (2004). Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 183–194.
- 11) Yüksel Aydar, A. (2019). Emerging extraction technologies in olive oil production. *Technological Innovation in the Olive Oil Production Chain*.
- 12) Goula, A. M., & Gerasopoulos, D. (2017). Integrated olive mill waste (OMW) processing toward complete by-product recovery of functional components. *Olives and Olive Oil as Functional Foods*, 177–204.

-
- 13) Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., & Ozer, A. (2004). A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), 209–247.
- 14) Martinez-Garcia, G., Bachmann, R. Th., Williams, C. J., Burgoyne, A., & Edyvean, R. G. J. (2006). Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, 231 – 238.
- 15) Molina Alcaide, E., & Nefzaoui, A. (1996). Recycling of olive oil by-products: Possibilities of utilization in animal nutrition. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 227–235.
- 16) Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), 960–969.
- 17) Clemente, A., Sánchez-Vioque, R., Vioque, J., Bautista, J., & Millán, F. (1997). Chemical composition of extracted dried olive pomaces containing two and three phases. *Food Biotechnology*, 11(3), 273–291.
- 18) Caputo, A. C., Scacchia, F., & Pelagagge, P. M. (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*, 23(2), 197–214.
- 19) Kavvadias, V., Doula, M. K., Komnitsas, K., & Liakopoulou, N. (2010). Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 144–155.
- 20) Boukhoubza, F., Ait Boughrous, A., Yacoubi-Khebiza, M., Jail, A., Hassani, L., Loukili Idrissi, L., & Nejmeddine, A. (2008). Impact of olive oil wastewater on the physicochemical and biological quality of groundwater in the haouz plain, south of marrakesh (Morocco). *Environmental Technology*, 29(9), 959–974.
- 21) Rana, G., Rinaldi, M., & Introna, M. (2003). Volatilisation of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a Mediterranean environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 96(1-3), 49–58.
- 22) McNamara, C. J., Anastasiou, C. C., O’Flaherty, V., & Mitchell, R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(2), 127–134.
- 23) Giuseppe Marrara, Vincenzo Tamburino, & Santo Marcello Zimbone. (2002). Storage and land application of olive oil mill wastewater: experiences in calabria. 2002 Chicago, IL July 28-31, 2002.
- 24) Adhoum, N., & Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1281–1287.

-
- 25) Firestone, D., Carson, K. L., & Reina, R. J. (1988). Update on control of olive oil adulteration and misbranding in the United States. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(5), 788–792.
- 26) Kavdir, Y., & Killi, D. (2008). Influence of olive oil solid waste applications on soil pH, electrical conductivity, soil nitrogen transformations, carbon content and aggregate stability. *Bioresource Technology*, 99(7), 2326–2332.
- 27) Göğüş, F., & Maskan, M. (2006). Air drying characteristics of solid waste (pomace) of olive oil processing. *Journal of Food Engineering*, 72(4), 378–382.
- 28) Topal, H. (2003). Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel*, 82(9), 1049–1056.
- 29) Oreopoulou, V., & Russ, W. (Eds.). (2007). Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry.
- 30) Hammad, M., Badarneh, D., & Tahboub, K. (1999). Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energy Conversion and Management*, 40(13), 1463–1475.
- 31) La Rubia-García, M. D., Yebra-Rodríguez, Á., Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F. A., & López-Galindo, A. (2012). Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. *Construction and Building Materials*, 36, 495–500.
- 32) Esteve, C., Marina, M. L., & García, M. C. (2015). Novel strategy for the revalorization of olive (*Olea europaea*) residues based on the extraction of bioactive peptides. *Food Chemistry*, 167, 272–280.
- 33) Stasinakis, A. S., Elia, I., Petalas, A. V., & Halvadakis, C. P. (2008). Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 408–413.
- 34) Akay, F., Kazan, A., Celiktas, M. S., & Yesil-Celiktas, O. (2015). A holistic engineering approach for utilization of olive pomace. *The Journal of Supercritical Fluids*, 99, 1–7.
- 35) Haroune, L. M., Zaidi, F., Medouni-adrar, S., & Kecha, M. (2018). Olive pomace: from an olive mill waste to a resource, an overview of the new treatments. *Journal of Critical Reviews*, 5(6), 1.
- 36) Cvengros, J. (1995). Physical refining of edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(10), 1193–1196.
- 37) Aparicio, R., & Harwood, J. (Eds.). (2013). Handbook of olive oil. (eBook in Chapter 1: Introduction, Barjol, J.-L., Page(6)).

-
- 38) Meziane, S. (2011). Drying kinetics of olive pomace in a fluidized bed dryer. *Energy Conversion and Management*, 52(3), 1644–1649.
- 39) Akgun, N. A., & Doymaz, I. (2005). Modelling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering*, 68(4), 455–461.
- 40) Siddiquee, M. N., & Rohani, S. (2011). Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1067–1072.
- 41) AE, K., Singh, A., NC, S., & JP, P. (2016). Novel eco-friendly techniques for extraction of food based lipophilic compounds from biological materials. *Natural Products Chemistry & Research*, 4(5).
- 42) Ibrahim, A. P., Omilakin, R. O., & Betiku, E. (2019). Optimization of microwave-assisted solvent extraction of non-edible sandalwood (*Hura crepitans*) seed oil: A potential biodiesel feedstock. *Renewable Energy*.
- 43) Uquiche, E., Jerez, M., & Ortiz, J. (2008). Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9: 495-500.
- 44) Kumar, S., Prasad, S. R., Banerjee, R., Agarwal, D. K., Kulkarni, K. S., & Ramesh, K. V. (2017). Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central journal*, 11, 9.
- 45) Environmental Protection Agency (2001) 40 CFR Part 63, National emissions standards for hazardous air pollutants: solvent extraction for vegetable oil production, final rule. *Federal Register* 66: 19005-19026. Accessed on March 2015.
- 46) Luque de Castro, M., & García-Ayuso, L. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2), 1–10.
- 47) Jensen, W. B. (2007). The origin of the soxhlet extractor. *Journal of Chemical Education*, 84(12), 1913.
- 48) Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., & Omar, A. K. M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426–436.
- 49) Luque de Castro, M., & García-Ayuso, L. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2), 1–10.
- 50) Mason, T. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3(3), S253–S260.

-
- 51) Wen, C., Zhang, J., Zhang, H., Dzah, C. S., Zandile, M., Duan, Y., & Luo, X. (2018). Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, 538–549.
- 52) Chemat, F., Tomao, V., & Viot, M. (2008). Ultrasound-assisted extraction in food analysis. *Handbook of Food Analysis Instruments*.
- 53) Barba, F. J., Zhu, Z., Koubaa, M., Sant’Ana, A. S., & Orlien, V. (2016). Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 49, 96–109.
- 54) Amarni, F., & Kadi, H. (2010). Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(2), 322–327.
- 55) Spigno, G., & De Faveri, D. M. (2009). Microwave-assisted extraction of tea phenols: A phenomenological study. *Journal of Food Engineering*, 93(2), 210–217.
- 56) Rosa, R., Ferrari, E., & Veronesi, P. (2018). From field to shelf: how microwave-assisted extraction techniques foster an integrated green approach. *Emerging Microwave Technologies in Industrial, Agricultural, Medical and Food Processing*, (10), 1-26.
- 57) Mustafa, A., & Turner, C. (2011). Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Analytica Chimica Acta*, 703(1), 8–18.
- 58) Ibañez, E., Herrero, M., Mendiola, J. A., & Castro-Puyana, M. (2011). Extraction and characterization of bioactive compounds with health benefits from marine resources: Macro and Micro Algae, Cyanobacteria, and Invertebrates. *Marine Bioactive Compounds*, 55–98.
- 59) Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., & Pohl, C. (1996). Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68(6), 1033–1039.
- 60) Zougagh, M., Valcárcel, M., & Ríos, A. (2004). Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(5), 399–405.
- 61) Chester, T. L., Pinkston, J. D., & Raynie, D. E. (1998). supercritical fluid chromatography and extraction. *Analytical Chemistry*, 70(12), 301–320.
- 62) De Moura, J. M. L. N., & Johnson, L. A. (2009). Two-stage countercurrent enzyme-assisted aqueous extraction processing of oil and protein from soybeans. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 86(3), 283–289.

-
- 63) Zhou, Z. F., Huang, H., Zhu, C. Y., & Liu, N. C. (2002). Grafting of long-chain unsaturated carboxylic acids onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(9), 1934–1939.
- 64) Halden, R. U. (2010). Plastics and health risks. *Annual Review of Public Health*, 31(1), 179–194.
- 65) Chen, G.-Q., & Patel, M. K. (2011). Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review. *Chemical Reviews*, 112(4), ydar.
- 66) Sharma, V., & Kundu, P. P. (2006). Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science*, 31(11), 983–1008.
- 67) Zhang, C., Quirino, R. L., & Sun, J. (2018). Biobased Polymers and Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 1–1.
- 68) Lu, Y., & Larock, R. C. (2009). Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications. *ChemSusChem*, 2(2), 136–147.
- 69) Sánchez, P., & Ruiz, M.V. (2006). Production of pomace olive oil. *Grasas y Aceites*, Vol.57, No.1, 47-55, ISSN 0017-3495.
- 70) Antonopoulos, K., Valet, N., Spiratos, D., & Siragakis, G. (2006). Olive oil and pomace olive oil processing *Grasas y Aceites*, Vol.57, No.1, pp.56-67, ISSN 0017-3495.
- 71) Tawarah, K. M. (2018). Specifications of raw olive pomace as an energy source: a statistical approach. *Chemical Science International Journal*, 22 (1): 1-20.
- 72) Arnold, L. K., & Choudhury, R. B. R. (1962). Ethanol extraction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39(8), 379–380.
- 73) Moussaoui, R., & Youyou, A. (2006). Oil extraction from olive foot cake with acidic ethanol. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 4 (1), 61-63.
- 74) Meziane, S., Kadi, H., Daoud, K., & Hannane, F. (2009). Application of experimental design method to the oil extraction from olive cake. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33(2), 176–185.
- 75) Meziane, S., & Kadi, H. (2008). Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(4), 391–396.
- 76) Vitali Čepo, D., Albahari, P., Zovko Končić, M., Radić, K., Jurmanović, S. & Jug, M. (2017). Solvent extraction and chromatographic determination of polyphenols in

olive pomace. *Hrana u zdravlju i bolesti*, 6 (1), 7-14. Retrieved from <https://hrcak.srce.hr/182916>.

77) Kmiecziak, S., Meziane, S., Kadi, H., & Moussaoui, R. (1991). Oil extraction from olive foot cake with acidic hexane. *Grasas y Aceites*, 42: 46-50.

78) Gomes, T., & Caponio, F. (1997). Evaluation of the state of oxidation of crude olive-pomace oils. Influence of olive-pomace drying and oil extraction with solvent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4), 1381–1384.

79) Banat, F., Pal, P., Jwaied, N., & Rabadi, A. (2013). Extraction of olive oil from olive cake using Soxhlet apparatus. *AJOCT*, 4:1–8.

80) Meziane, S. (2013). Optimization of oil extraction from olive pomace using response surface methodology. *Food Science and Technology International*, 19(4), 315–322.

81) Kadi, H., Moussaoui, R., Djadoun, S., & Sharrock, P. (2016). Microwave assisted extraction of olive oil pomace by acidic hexane. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 35(4), 73-79.

82) Yanık, D. K. (2017). Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace. *LWT*, 77, 45–51.

83) Chanioti, S., & Tzia, C. (2018). Processing parameters on the extraction of olive pomace oil and its bioactive compounds: a kinetic and thermodynamic study. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(3), 371–382.

84) Tang, X., & Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol-based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 7–16.

85) Simi, C. K., & Emilia Abraham, T. (2007). Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30(3), 173–180.

86) Raja, M. A., Liu, C., & Huang, Z. (2015). Nanoparticles based on oleate alginate ester as curcumin delivery system. *Current drug delivery*, 12(5), 613–627.

87) Kohli, D., Garg, S., Jana, A. & Maiti, M. (2016). Synthesis of graft copolymers for green composite films and optimization of reaction parameters using taguchi (116) orthogonal array. *Indian Chemical Engineer*, 59(2), 136–158.

88) Garg, S., Mittal, A., & Premi, A. (2019). Synthesis and characterization of the graft copolymers of starch for the application in packaging films. *Sustainable Engineering*, 63–73.

89) Soulayman, S., & Dayoub, O. (2019). Optimal parameters synthesis of biodiesel from frying oils wastes. *International Journal of Renewable Energy Development*, 8(1), 33.

90) Harvey, D., (2000). *Modern Analytical Chemistry*, P. 543.

91) Codex stan 33-1981 Adopted in 1981. Standard for olive oils and olive pomace oils. Revision: 1989, 2003, 2015. Amendment: 2009, 2013. Formerly CAC.

92) Sousa, C., Gouvinhas, I., Barreira, D., Carvalho, M. T., Vilela, A., Lopes, J., & Barros, A. I. (2014). “Cobrançosa” olive oil and drupe: chemical composition at two ripening stages. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 91(4), 599–611.

93) Fang, J., Fowler, P., Tomkinson, J., & Hill, C. A. (2002). An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics. *Carbohydrate Polymers*, 50(4), 429–434. doi:10.1016/s0144-8617(02)00123-6.

94) Pareta, R., & Edirisinghe, M. (2006). A novel method for the preparation of starch films and coatings. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 425–431.

95) Lindeboom, N., Chang, P. R., & Tyler, R. T. (2004). Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A Review. *Starch - Stärke*, 56(34), 89–99.

96) Omoregie Egharevba, H. (2020). Chemical properties of starch and its application in the food industry. *Chemical Properties of Starch*, 1-26.

97) Haroon, M., Wang, L., Yu, H., Abbasi, N. M., Zain-ul-Abdin, Z.-A., Saleem, M., & Wu, J. (2016). Chemical modification of starch and its application as an adsorbent material. *RSC Advances*, 6(82), 78264–78285.

98) Chi, H., Xu, K., Wu, X., Chen, Q., Xue, D., Song, C., & Wang, P. (2008). Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, 106(3), 923–928.

99) Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375.

100) Lee, W.-J., Youn, Y.-N., Yun, Y.-H., & Yoon, S.-D. (2006). Physical Properties of Chemically Modified Starch (RS4)/PVA Blend Films—Part 1. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 35–42.

101) Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 28(11), 1539–1641.

102) Ačkar, Đ., Babić, J., Jozinović, A., Miličević, B., Jokić, S., Miličević, R., & Šubarić, D. (2015). Starch modification by organic acids and their derivatives: a review. *Molecules*, 20(10), 19554–19570.

-
- 103) Mittal, A., Garg, S., Kohli, D., Maiti, M., Jana, A. K., & Bajpai, S. (2016). Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 151, 926–938.
- 104) Tolvanen, P., Sorokin, A., Mäki-Arvela, P., Leveneur, S., Murzin, D. Y., & Salmi, T. (2011). Batch and semibatch partial oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of an iron tetrasulfophthalocyanine catalyst: the effect of ultrasound and the catalyst addition policy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2), 749–757.
- 105) Shah, S. B., Patel, C. P., & Trivedi, H. C. (1994). Fenton's reagent-initiated graft copolymerization of acrylonitrile onto sodium alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(8), 1421–1426.
- 106) Lani, N. S., & Ngadi, N. (2014). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/starch blend film composite. *Applied Mechanics and Materials*, 554, 86–90.
- 107) Karaogul, E., Altuntas, E., Salan, T., & Hakki Alma, M. (2019). The effects of novel additives used in pva/starch biohybrid films. *Fillers - Synthesis, Characterization and Industrial Application*, Page: 1-16.
- 108) Albuquerque, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91(2), 195–200.
- 109) Zarski, A., Ptak, S., Siemion, P., & Kapusniak, J. (2016). Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid. *Carbohydrate polymers*, 137, 657–663.
- 110) Yu, L., & Christie, G. (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 46(2), 179–184.
- 111) Adak, S., & Banerjee, R. (2016). A green approach for starch modification: Esterification by lipase and novel imidazolium surfactant. *Carbohydrate Polymers*, 150, 359–368.
- 112) Zuo, Y., He, X., Li, P., Li, W., & Wu, Y. (2019). Preparation and characterization of hydrophobically grafted starches by in situ solid phase polymerization. *Polymers*, 11(1), 72.
- 113) Caicedo, C., Aguirre Loredó, R. Y., Fonseca García, A., Ossa, O. H., Vázquez Arce, A., Calambás Pulgarín, H. L., & Ávila Torres, Y. (2019). Rheological, thermal, superficial, and morphological properties of thermoplastic achira starch modified with lactic acid and oleic acid. *Molecules*, 24(24), 4433.