

جامعة قاصدي مرباح-ورقلة-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

عنوان المذكرة:

المساهمة في الدراسة الكروماتوغرافية للمستخلصات
المائية والعضوية لنبات من العائلة (Asteraceae) و
تطبيقاتها في تثبيط التآكل المائي للفولاذ

من إعداد الطالبتين:

- قروط مغنية
- بن صبرو مبروكة

نوقشت يوم: 2019 /06 /30

أعضاء لجنة المناقشة:

مخلفي طارق	استاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	رئيسا
علاوي مسعودة	استاذة محاضرة أ	جامعة ورقلة	مناقشا
بلقيوم مهدي	باحث	جامعة ورقلة	مدعوا
رحيم أم الخير	استاذة محاضرة أ	جامعة ورقلة	مؤظرا
قادري محمد لزهر	باحث	جامعة ورقلة	مساعد مؤظر

السنة الدراسية: 2018/2019



بسم الله الرحمن الرحيم

"وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون"

صدق الله العظيم

الهي لا يطيب الليل إلا بشرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك... ولا تطيب اللحظات إلا
بذكرك... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك... ولا تطيب الجنة إلا برويتك

"الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار... إلى من علمانا العطاء بدون انتظار... إلى من نحمل
أسمائهما بكل افتخار... يا من افتقدناهما منذ الصغر... يا من يرتعش قلبنا بذكركما .. يا
من أودعتني الله نهديكما هذا البحث يا

والدينا العزيزين.

إلى حكمتي وعلمي .. إلى أدبي وحلمي.. إلى طريقي المستقيم.. إلى طريق الهداية ..
والى ينبوع الصبر و التفاؤل والأمل.. إلى كل من في الوجود بعد الله ورسوله.. إلى
من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى اغلي الحبايب أماتنا الغاليتان.
إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله .. إلى من أثروني على أنفسهم .. إلى من علموني
علم الحياة .. إلى من اظهروا لي ما هو أجمل من الحياة إخوتنا .

إلى من كانوا ملاذي وملجئ .. إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات .. إلى من
سأفتقدهم وأتمنى أن يفتقدوني.. إلى من جعلهم الله إخوتي بالله ومن أحببتهم بالله
أصدقائنا.

شكر و عرفان

اشكر الله الذي انعم علينا بنعمة العقل والدين القائل في محكم التنزيل « **فوق كل ذي علم عليم** » سورة يوسف

الآية 76 صدق الله العظيم

وقال الرسول الله (ص): **(من صنع إليكم معروفا فكافنوه، فان لم تجدوا ما تكافنونه به فادعوا له حتى تروا إنكم كافأتموه**
ارواه أبو داود

أصعب اللحظات تلك التي نضطر فيها بتوديع من علمونا وزرعوا فينا بذور الخير، إنها لحظات التخرج التي يمتزج بها الفرح للاقتراب من تحقيق الهدف مع الحزن لفراق من نحب، وفيما يأتي رسالة نبعثها مليئة بالحب والتقدير والاحترام ولو أننا أتينا كل بلاغة ، وأفنينا بحر النطق في النظم والنثر لما كنا بعد القول إلا مقصرينا ومعترفين بالعجز عن واجب الشكر .

كما لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارات الشكر رقيقة تحمل خالص المشاعر الطيبة والصادقة تقديرا واحتراما،
الأساتذة الأفاضل " **رحيم أم الخير** "، أستاذ " **مهدي بلقيدوم** "، أستاذ " **مخلفي طارق** "، أستاذ " **قادري محمد الأزهر** " لما قدمته لنا من جهد ونصح و معرفة طيلة انجاز هذا البحث.

كما اتقدم بخالص الشكر وعضيم التقدير وامتنانا للأستاذ " **مخلفي طارق** " على قبوله رئاسة لجنة المناقشة، ونتقدم بكل معاني الشكر والعرفان للأستاذة المحترمة " **علاوي مسعودة** " لقبولها العضوية في لجنة المناقشة وعلى كل جهد ووقت سخية قدمته والذي تم بإثراء هذا العمل إلى حيز الوجود.

ألف شكر إلى من قيل فيهم " من علمني حرفا سرت له عبدا " كل أستاذ وأستاذة كانت لنا دربا طيلة مشوارنا الدراسي.
شكر موصول إلى الذين كانوا عوننا لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا طالبات الدكتوراة وعمال المخبر وعمال المكتبة كما لا ننسى أن نتقدم بأرقى وأثمن عبارات الشكر والعرفان إلى القائمين على قسم الكيمياء.

إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات ، فلهم منا كل الشكر، العانيلتين الكريمين.
وباقة إمتنان و عرفان إلى كل الأصدقاء داخل أو خارج الجامعة وإلى كل من ساعدنا بإعداد هذه البحث ولو بكلمة طيبة وشكرا.

مغربية - مبروكة بوكة

فهرس المحتويات

V	فهرس الجداول
VI	قائمة الأشكال
VII	قائمة الاختصارات والرموز
1	مقدمة
الباب الأول: الدراسة الكيميائية للمستخلصات المائية والعضوية للنبتة	
الفصل الأول: المواد الفعالة الطبيعية	
05	1-1. الطرق العامة لاستخلاص
05	1-1-1. الاستخلاص
05	1-1-1-1. استخلاص صلب- سائل
05	1-1-1-2. استخلاص سائل- سائل
05	2-1. الطرق الكروماتوغرافية
05	1-2-1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM
06	2-2-1. كروماتوغرافيا العمود CC
06	3-1. أنواع المواد الفعالة
06	1-3-1. القلويدات Les Alcaloides
07	2-3-1. العفصيات
9	1-3-3. الصابونزيادات Les Saponosides
10	1-3-4. الستيرويدات و التربينات Les Stéroïdes et Terpène
11	1-3-5. الزيوت الطيارة
13	1-3-6. الفلافونيدات Les Flavonoides
الفصل الثاني: دراسة نبتة <i>C. Fuscum</i>	
17	II-1-1. العائلة المركبة Asteraceae
17	II-2-2. الوصف المورفولوجي لنبات الألقوان
17	II-3-3. التصنيف النظامي للألقوان
18	II-4-4. التوزيع الجغرافي للنبتة
18	II-5-5. الاستعمالات الطبية و الشعبية للنبتة
18	II-6-6. الدراسات السابقة للنبات
الفصل الثالث: الدراسة الكيميائية للمستخلصات النبتة	
24	تمهيد
24	III-1-1. الأدوات و المواد المستعملة
25	III-1-3-3. الطرق و الأساليب المستعملة
25	III-1-3-1-1. تهيئة النبتة
25	(أ) - جني النبات
25	(ب) - التجفيف
26	(ج) - الطحن
26	III-1-3-2-2. طرق الاستخلاص
26	أولا - استخلاص بالوسط (إيثانول/ماء)
28	ثانيا : استخلاص بالوسط (أسيتون /ماء)
30	ثالثا/ استخلاص بواسطة ثنائي كلورو ميثان (CHCl ₂)
30	رابعا/ استخلاص بواسطة ثنائي إيثيل إيثر ((C ₂ H ₅) ₂ O)
30	خامسا/ استخلاص بواسطة الكلوفورم (CHCl ₃)
30	III-1-3-3-3. دراسة تحليلية نوعية لمستخلصات مختلفة
31	III-1-3-4-4. الفصل والتنقية
34	مناقشة النتائج
38	المراجع
الباب الثاني: أحد تطبيقات النبتة	

الفصل الأول: عموميات حول التآكل	
44	1-1 تمهيد
45	2-1 تعريف التآكل
45	3-1 أنواع التآكل
45	4-1 أشكال التآكل
47	5-1 العوامل المسببة للتآكل
47	6-1 الحماية من تآكل باستعمال المثبطات
47	1-6-1 تعريف المثبط
47	2-6-1 تصنيف المثبطات
47	7-1 طرق دراسة سرعة التآكل
47	1-7-1 الطريقة الوزنية
48	2-7-1 الطرق الالكتروكيميائية
48	1-2-7-1 منحنى الاستقطاب
49	2-2-7-1 الممانعة الالكتروكيميائية
الفصل الثاني: دراسة التآكل والتثبيط للفولاذ الكربوني XC70	
52	تمهيد
52	1-1-1 الطرق والأدوات والمواد
52	1-1-1 الطرق الكيميائية (الكلاسيكية)
52	2-1-1 الأدوات والمواد
53	3-1-1 الفولاذ المدروس
53	4-1-1 تحضير الوسط الأكال
54	5-1-1 تحضير المستخلص
54	6-1-1 الدراسة التجريبية
54	1-6-1-1 طريقة فقدان الوزن
54	2-6-1-1 تحضير العينة
55	7-1-1 ايزوتارم الادمصاص
56	2-2-1-1 الطريقة الالكتروكيميائية
56	1-2-2-1 منحنيات الاستقطاب
56	2-2-2-1 مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية
57	مناقشة النتائج
69	المراجع
71	الخلاصة
72	الملحق

قائمة الجداول

الباب الأول: الدراسة الكيميائية للمستخلصات المائية والعضوية للنباتة		
الفصل الأول: المواد الفعالة الطبيعية		
10	تصنيف التربينات	الجدول رقم (1-I)
12	تصنيف الزيوت الأساسية	الجدول رقم (2-I)
الفصل الثاني: دراسة نباتة <i>C. Fusctum</i>		
18	بعض الاحماض الفينولية المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (1-II)
19	بعض الفلافونيدات المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (2-II)
20	بعض التربينات المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (3-II)
21	بعض الكومارينات المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (4-II)
21	بعض الستيرويدات المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (5-II)
22	بعض السيسكيتربين لكتون المفصولة من جنس الألقحوان	الجدول رقم (6-II)
الفصل الثالث: الدراسة الكيميائية للمستخلصات النباتية		
25	المواد المستخدمة في العمل التجريبي.	الجدول رقم (1-III)
30	نسب المرذود لكل مستخلص إيثانول /ماء واسيتون/ماء.	الجدول رقم (2-III)
30	يوضح نسب المرذود لكل مستخلصات على البارد والساخن	الجدول رقم (3-III)
32	نسب الطور المتحرك في تطبيق CC	الجدول رقم (4-III)
36	نتائج الفصل الكروماتوغرافي بالطبقة الرقيقة لكل مركب	الجدول رقم (5-III)
الباب الثاني: أحد تطبيقات النباتة		
الفصل الثاني: دراسة التآكل والتثبيط للفولاذ الكربوني XC70		
52	الأدوات المستعملة في تجارب فقدان الوزن	الجدول رقم (1-II)
53	يمثل المواد التي استعملت لدراسة تآكل الفولاذ الكربوني	الجدول رقم (2-II)
53	التركيب الكيميائي للفولاذ الكربوني XC70	الجدول رقم (3-II)
56	الأدوات التي استعملت في تجربة فقدان الكتلة	الجدول رقم (4-II)
62	المعاملات الحركية والحرارية في غياب وجود المثبط	الجدول رقم (5-II)

قائمة الأشكال

الباب الأول : الدراسة الكيميائية للمستخلصات المانوية والعضوية للنبتة		
الفصل الأول: المواد الفعالة الطبيعية		
6	بنية أبواتروبين (Apoatropine)	الشكل رقم (1-1)
7	بنية β سكيثانتين (Skytanthine)	الشكل رقم (2-1)
7	بنية (-) كاتينون (-) Cathinone	الشكل رقم (3-1)
8	بنية حمض الغاليك (Acide gallique)	الشكل رقم (4-1)
8	procyanidol B -3 ,Flavan-3-ol	الشكل رقم (5-1)
9	صيغة الياموجينين Yamogéniné	الشكل رقم (6-1)
9	بنية لوبيول Lupeol	الشكل رقم (7-1)
10	مخطط يوضح ارتباط وحدات الازوبرين	الشكل رقم (8-1)
11	أمثلة عن التربينات	الشكل رقم (9-1)
13	الهيكل الأساسي للفلافونيدات	الشكل رقم (10-1)
14	الهيكل الأساسية لمختلف الفلافونيدات.	الشكل رقم (11-1)
الفصل الثاني: دراسة نبتة <i>C. Fusctum</i>		
17	صورة فوتوغرافية للنبتة	الشكل رقم (1-II)
الفصل الثالث: الدراسة الكيميائية للمستخلصات النبتة		
27	مخطط خطوات الاستخلاص بالوسطة ايثانول/ ماء	الشكل رقم (1-III)
29	مخطط الخطوات التي تم اتباعها في عملية الاستخلاص أسيتون/ ماء	الشكل رقم (2-III)
31	استظهار كروماتوغرام للمستخلصات الكلوروفورم تحت مصباح (365 ن م)	الشكل رقم (3-III)
32	كروماتوغرافيا العمود لطور خلات الايثيل	الشكل رقم (4-III)
33	كروماتوغرام الكسور قبل التجميع تحت مصباح الأشعة البنفسجية (365 ن م)	الشكل رقم (5-III)
33	نتائج الفصل الكروماتوغرافي بواسطة العمود.	الشكل رقم (6-III)
34	اعمدة بيانية توضح مقارنة R% بين المستخلصات للنظامين	الشكل رقم (7-III)
35	كروماتوغرام الكسر 4	الشكل رقم (8-III)
35	كروماتوغرام المركب C2 المصول من الكسر (12- 15)	الشكل رقم (9-III)
36	كروماتوغرام فصل المركب C1	الشكل رقم (10-III)
36	كروماتوغرام فصل المركب C3	الشكل رقم (11-III)
36	كروماتوغرام الكسر (6-10) المفصول من الكسر (20- 28)	الشكل رقم (12-III)
37	كروماتوغرامات المركبات المفصولة	الشكل رقم (13-III)
37	ملخص المراحل المختلفة للفصل لمستخلص خلات الايثيل	الشكل رقم (14-III)
الباب الثاني: أحد تطبيقات النبتة		
الفصل الأول:عموميات حول التآكل		
45	التآكل المنتظم	الشكل رقم (1-1)
46	التآكل الموضعي	الشكل رقم (2-1)
46	التآكل التصدعي	الشكل رقم (3-1)
46	التآكل الغلفاني	الشكل رقم (4-1)
48	منحنى الاستقطاب $i=f(E)$	الشكل رقم (5-1)
49	منحنى تافال	الشكل رقم (6-1)
50	منحنى نيكويست	الشكل رقم (7-1)
الفصل الثاني: دراسة التآكل والتنشيط للفولاذ الكربوني XC70		
54	مخطط تجريبي لتحضير المستخلص	الشكل رقم (8-II)
54	طريقة الصقل يدوي	الشكل رقم (9-II)
54	طريقة الصقل الميكانيكي	الشكل رقم (10-II)
54	التركيب التجريبي لطريقة فقدان الوزن	الشكل رقم (11-II)
57	منحنى يمثل تغيرات الكتلة وسرعة بدلالة الزمن في غياب المثبط.	الشكل رقم (12-II)
58	منحنى تغير الكتلة والسرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط	الشكل رقم (13-II)
58	منحنى الفاعلية التنشيطية بدلالة التراكيز	الشكل رقم (14-II)
59	منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن	الشكل رقم (15-II)
60	منحنى IV بدلالة $1/T$ في غياب المثبط	الشكل رقم (16-II)
60	منحنى $ln V$ بدلالة $1/T$ لتراكيز في وجود المثبط	الشكل رقم (17-II)

61	منحنى ارينوس في غياب المثبط	الشكل رقم (18-II)
62	منحنى ارينوس في وجود المثبط	الشكل رقم (19-II)
63	منحنيات الكمون الدارة مفتوحة	الشكل رقم (20-II)
64	منحنى الدارة المفتوحة بدلالة التركيز	الشكل رقم (21-II)
64	منحنى تافال لكل التراكيذ	الشكل رقم (22-II)
65	منحنى كمون الدارة المفتوحة وكمون التاكل بدلالة تركيز الكمون التثبيطي	الشكل رقم (23-II)
66	منحنى نيكويست لتراكيذ	الشكل رقم (24-II)
67	منحنى نيكويست لتاثير الكمون (E-100)	الشكل رقم (25-II)
68	منحنى نيكويست لتاثير الكمون (E+100)	الشكل رقم (26-II)

الترميز

طبر:	طبقة الرقيقة
:CCM	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
:CC	كروماتوغرافيا العمود
:WHO	المنظمة العالمية للصحة
:R _f	ثابت الاحتجاز
:Fr	كسر
:XC70	الفولاذ الكربوني
:β _a	معامل تفال الانودي
:β _c	معاماتافال الكاتودي
:η	الاستقطاب الأومي
:i	التيار
:ΔE	الفرق في الكمون
:Z	الممانعة
:Z _{RE}	الشق الحقيقي للممانعة
:Z _{im}	الشق التخيلي للممانعة
:Δm	الفرق في الكتلة
:V	سرعة التآكل
:R	مردود التآكل
:θ	نسبة تغطية السطح
:E _{ocp}	كمون الدارة المفتوحة
:E _{corr}	كمون التآكل
:R _p	مقاومة الاستقطاب
:i _{corr}	تيار التآكل
:C _{dl}	سعة الطبقة المضاعفة
:R _{ct}	مقاومة الانتقال
:f _{max}	تردد المقاومة الاعضي

مقدمة عامة :

استطاع الإنسان منذ القدم التعرف على أهمية النباتات بالتجربة من خلال البحث والتنقيب عما في النبات من أسرار غذائية دوائية أو غيرها. فاستعمل هذه الأعشاب في التداوي من الأمراض وعليه أصبحت الأعشاب كمصدر رئيسي في معظم العقاقير منذ حوالي 6000 سنة [1، 2]. ولاشك أن أفراد الشعوب البدائية قد تعلموا أشياء كثيرة عن النباتات. وقد أعطى الله سبحانه وتعالى الحيوان خصائص غريزية يهتدي بها إلى هذه النباتات دون مرشد أو دليل، مما جعل الإنسان يفكر كيف يستفيد من هذه الغريزة ومن تلك الخصائص إضافة لمعارفه وذلك بمرافقة الحيوانات وتتبعها في مأكليها ومشربها كلما احتاج إلى الدواء أو الغذاء [3].

ومن خلال تجاربه وتذوقه النباتات استطاع انتقاء العديد منها وبدأ بامتهان الزراعة واختيار أجود الأنواع النباتية المختلفة لعلاج الأمراض.

ونظرا لأهمية النباتات الطبيعية أعطت المنظمة العالمية للصحة (WHO) أهمية كبيرة في توسع استعمال الأدوية من المصادر النباتية بدلا من الأدوية الكيميائية المصنعة، فأصبح الاهتمام بها في نحو متزايد في السنوات الأخيرة، ومن خلال التجربة وتقدم العلوم والتكنولوجيا أصبح باستطاعة العلماء فصل المواد الفعالة من المستخلصات النباتية وتوظيفها في شتى المجالات أهمها الصيدلانية [4].

ونظرا لما تزخر به الجزائر من النباتات الطبيعية لما لها من مساحات واسعة ومناخات متنوعة ومتعددة، مما لا شك أن لهذا التنوع المناخي الكبير الأثر البالغ على كثرة التنوع النباتي وعلى تركيبها وإعطائها المميزات الخاصة.

يوجد في الجزائر من الجنس النباتي *Chrysanthemum* ستة أنواع، وهي من العائلة المركبة (Asteraceae)، وكجزء من منهجية دراسة هذا الجنس سنقوم بدراسة احد أنواعها، وهي من النباتات المستوطنة في الصحراء الجزائرية والتونسية، وتستخدم معظم أجزائها في الطب التقليدي لتنقية الدم، وكعلاج للحمي، إضافة إلى فوائدها الغذائية [5، 6].

ومساهمة في تثمين الموارد الطبيعية المحلية، نقوم بالدراسة الفيتوكيميائية للجزء الهوائي للنبتة ابتداء من التطبيق الشعبي لها حتى الفصل والتنقية لمستخلصاتها المائية والعضوية. كما ارتأينا تثمين مخلفات هذه النباتة بدراسة القدرة التثيبيية لتأكل الفولاذ الكربوني باستغلال المستخلصات الحامضية والمائية لها، وقد اخترنا كمنطقة لجلب النباتة منطقة تبسة.

تم تقسيم هذا البحث إلى بابين هما :

- ❖ **الباب الأول :** الدراسة الكيميائية للمستخلصات المائية والعضوية للنبتة، ويشمل ثلاثة فصول
- ❖ الفصل الأول : تطرقنا فيه إلى طرق الاستخلاص وتفصيل موجز حول مختلف أنواع المواد الفعالة.
- ❖ الفصل الثاني : دراسة النباتة.
- ❖ الفصل الثالث : يحتوي جزئين
- ❖ الجزء الأول : تطرقنا فيه إلى طرق الاستخلاص المطبقة وكروماتوغرافيا CCM، CC .
- ❖ الجزء الثاني : النتائج ومناقشتها.
- ❖ **الباب الثاني :** احد تطبيقات النباتة *C. fusctum* في تأكل الفولاذ الكربوني XC70.
- ❖ الفصل الأول : عموميات حول التأكل

- ❖ الفصل الثاني : يشتمل جزئين في دراسة التآكل والتثبيط للفولاذ الكربوني XC70 بطريقة كيميائية (فقدان الكتلة، صناعيا فقدان السمك) وطريقتين الكتروكيميائيتين هما منحنيات الاستقطاب (طافال) ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (EIS)
- ❖ الجزء الأول : العمل التجريبي
- ❖ الجزء الثاني : النتائج ومناقشتها.

□ الباب الأول

الدراسة الكيميائية للمستخلصات النباتية

المقدمة الفصل الأول

الفصل الأول

المواد الفعالة الطبيعية

1-1. الطرق العامة للاستخلاص:

التطور الذي تشهده البشرية في جميع مجالات الحياة ادخل إلى حياة الإنسان أعداد ضخمة وهائلة من المواد الطبيعية و الكيميائية مؤديا إلى الحاجة الدائمة والملحة لتحليل هذه المواد وتحديد كميها أو نوعيا. يستوجب على المحلل القيام بعمليات الفصل والتنقية لهذه المواد، وذلك إما بهدف التحضير أو بهدف عزل مادة أساسية بصورة نقية ليتمكن من دراسة صيغها الجزيئية أو لتقديرها كما، فيمكن التمييز بين طرق الفصل التي تعتمد مبدئيا على الخصائص الفيزيائية للمواد المراد فصلها مثل الترشيح، وطرق الفصل التي تعتمد على أساس كيميائي مثل الترسيب، وكذلك طرق الفصل المبنية على أساس فيزيوكيميائي مثل طرق الاستخلاص والطرق الكروماتوغرافية [7].

1-1-1. الاستخلاص:

تعتبر تقنية الاستخلاص إحدى أهم وأكثر عمليات الفصل استخداما في المخابر الكيميائية إذ تسمح بفصل مادة انطلاقا من مادة أخرى باستعمال مذيبات، أساسا على اختلاف ذوبانية مركب أو عدة مركبات في المذيب، فالمادة التي تطبق عليها عملية الفصل يمكن أن تكون سائلة « استخلاص سائل- سائل » أو صلبة « استخلاص صلب- سائل » [8].

1-1-1-1. استخلاص صلب- سائل:

A. الاستخلاص على البارد (النقع): هو تقنية من تقنيات الفصل السريعة، تلعب دورا كبيرا في فصل المركبات الطبيعية، حيث يحدث التماس بين المادة الصلبة و المذيب، عندها يتم استنزاف أو انتقال المادة المراد فصلها من المادة الصلبة إلى المذيب [9].

B. الاستخلاص على الساخن: هو تقنية من تقنيات الفصل السريعة، يطبق لفصل المواد المتطايرة و المواد غير القابلة للتبخير [10].

1-1-1-2. استخلاص سائل- سائل:

هي عملية فصل وتنقية تعتمد على الفرق في ذوبانية المادة المراد استخلاصها بمذيبين غير ممتازين، ويتم في هذه التقنية انتقال المادة المراد فصلها من مذيب إلى آخر، فتوزع المادة المستخلصة بين المذيبين بصفة غير متساوية [11].

2-1. الطرق الكروماتوغرافية:

هي طريقة من طرق الفصل الفيزيائي اكتشفها العالم الروسي Twesttt سنة 1903 للميلاد حيث كان بصدد فصل أصباغ (ملونات) نباتية، ومن ذلك الحين اعتمدت كطريقة لفصل الخلائط حيث شهدت نجاحا كبيرا لفصل الكثير من المواد الكيميائية وتحليلها كميًا ونوعيًا، إذ تعتمد مبدئيا على توزع المادة بين طورين احدهما ثابت (Phase Stationnaire) والأخر متحرك (Phase Mobile)، ولغرض الفصل نستعمل عدة طرق كروماتوغرافية منها [12،13]:

1-2-1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM

تعد كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من أسهل وأسرع الطرق الكروماتوغرافية، فهي تقنية تستعمل لفصل خليط من مختلف المركبات الطبيعية إما على السلم التحليلي أو التحضير، كتحليل ودراسة النسب المحصل عليها من الفصل بالعمود الكروماتوغرافي. تعتمد مبدأ على ظاهرة الإدمصاص (الامتزاز) على سطح الطور الثابت (سيليكاجال، متعدد الأמיד أو السيليلوز). [13، 14، 7] و الذوبانية التي هي محل تنافس بين الطور الثابت و الطور المتحرك التي تتحكم فيها عدة عوامل منها عامل القطبية، ومن العوامل المحددة لعملية الفصل ثابت الاحتجاز والذي تحسب قيمته وفق العلاقة التالية:

$$R_f = \frac{\text{المسافة المقطوعة من طرف المركب انطلاقا من نقطة البداية}}{\text{المسافة المقطوعة من طرف المملص انطلاقا من نقطة البداية}}$$

2-2-1. كروماتوغرافيا العمود CC

تعد كروماتوغرافيا العمود طريقة تحضيرية تسمح بفصل خليط معقد يحتوي على عدد من المركبات المراد فصلها، اعتمادا على ظاهرة القطبية و الوزن الجزيئي وعلى مدى الإعاقة بواسطة الامتزاز على سطح الطور الصلب فيكون المركب الأقل امتزاز ذو سرعة أكبر. [7]

3-1. أنواع المواد الفعالة :

1-3-1. القلويدات Les Alcaloides

عموميات :

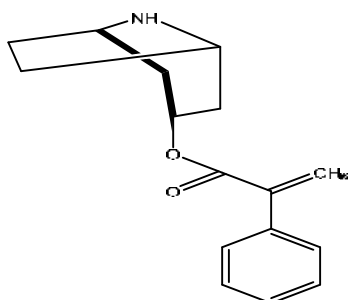
اقترح مصطلح قلويد لأول مرة من قبل الصيدلاني ميسر (Meisser) في عام 1819 للميلاد، وتعني شبه قلوي تعرف القلويدات بأنها مركبات طبيعية من أصل نباتي تحتوي على ذرة نيتروجين ضمن مركبات حلقيّة، وقد يكون النيتروجين على شكل أمين أولي أو أمين ثانوي أو أمين ثلاثي وهذا ما يمنحها صفة القاعدية، حيث تختلف درجة قاعدية القلويدات اختلافا كبيرا فيما بينها. تتراوح الكتلة المولية للقلويدات ما بين 100-900 غرام / مول حيث تتواجد على شكل أملاح في صورة بلورية صلبة. [15،16]

التصنيف :

يمكن تصنيف القلويدات إلى ثلاث أقسام رئيسية هي : [9]

1. القلويدات الحقيقية Les Alcaloides Vrais

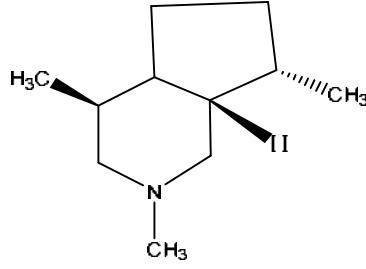
القلويدات الحقيقية هي مشتقات الأحماض الأمينية ذات بنية حلقيّة تحتوي على ذرة أزوت، ومثال على ذلك أبوتروبين الموضح في الشكل التالي :



الشكل رقم (1-1) : أبوتروبين (Apotropine)

2. شبه قلويد Les Pseudo alcaloides :

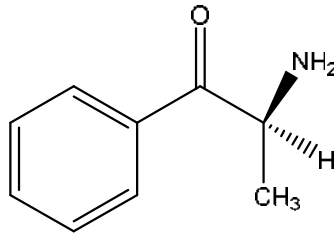
تتميز بنفس خصائص القلويدات الحقيقية إلا أنها لا تنشأ من الأحماض الأمينية مثال على ذلك β سكينانتين الشكل رقم 2 .



الشكل رقم (2-1) : β سكينانثين (Skytanthine)

3. البروتو- قلويد Les Proto- alcaloides

البروتو- قلويد عبارة عن مركبات تحتوي على مجموعة أمينية جانبية (مركبات أمينية بسيطة) لا تنتمي إلى النظام الحلقي، تشتق من الأحماض الأمينية مثال (-) كاتينون الشكل رقم 3 .



الشكل رقم (3-1) : (-) كاتينون ((-) Cathinone)

الخصائص البيولوجيا :

إن التأثير الطبي للقلويدات يختلف حسب نوع القلويدات فمثلا المورفين Morphine قلويد مسكن ومخدرا، والكافيين Caffeine يعتبر منبها ومزيل للتعب، وبابافيرين مخفف للألم، و الفلفلين يعتبر مقوي للمعدة، والأفدرين يسبب ارتفاع ضغط الدم، ويستعمل قلويد الأتروبين في جراحة العيون حيث يعمل على توسعة حدقة العين. كما تلعب القلويدات دورا بيولوجيا هاما خلال فترات دورة الحياة النباتية المنتجة لهذه المنتجات الطبيعية المميزة بالتأثيرات البيولوجية والأنشطة الفيزيولوجية المتمثلة في الفعالية الحيوية كمنظمات للنمو. وتعتبر كمواد مخزنة للنيتروجين ولمواد أخرى التي يحتاجها النبات خلال مراحل النمو، كما تلعب دور دفاعي للنباتات لما تحتويه من مواد سامة حيث تقيه من الحشرات واكلات الأعشاب والكائنات الدقيقة. [17،18]

2-3-II. العفصيات :

عموميات :

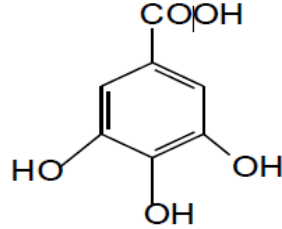
العفصيات مركبات فينولية لها أوزان جزيئية محصورة بين 300 و 500 غرام/مول، تذوب في الماء مشكلة محاليل غروية تذوب في المركبات العضوية مثل الكحولات و السيتونات، يعود سبب ذوبانها إلى احتوائها على جزء سكري يسهل ذوبانها في الماء والسيتونات. تترسب بالمعادن الثقيلة مثل الرصاص والحديد، كما أن لها خاصية ترسيب القلويدات والبروتينات و الهلاميات. [19]

التصنيف :

يمكن أن نميز نوعان من العفصيات هما [10،19]

1. العفصيات القابلة للذوبان في الماء Les Tanins Hydrosolubles

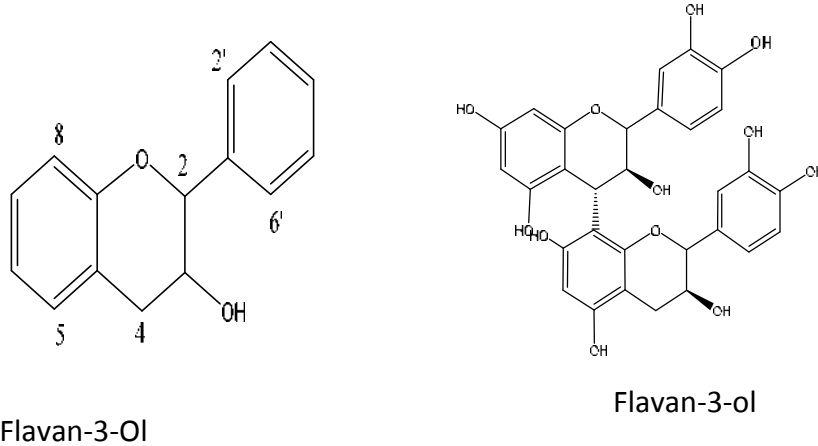
هي مركبات متعددة الأستر ناتجة عن تفاعل السكر، عادة يكون الجليكوز مع حمض فينولي كمثال على هذه الأحماض حمض الغاليك الموضح في الشكل التالي :



الشكل رقم (4 - 1) : حمض الغاليك (Acide gallique)

2. العفصيات المتكثفة أو البروانثوسيانيدول Les Tanins Condensés ou Proanthocyanidols

هذا النوع من العفصيات لا يمكن اماهته، وعند تعريضه لعوامل الاماهة فإنه يتبلور مكونا مواد غير ذوابة حمراء اللون تسمى بالفالوبافين، حيث العنصر الأساسي لهذا البوليمر هو Flavan-3-ol مرتبط بواسطة الرابطة كربون-كربون عادة تكون في الموقع 4-8 أو 4-6 كما هو موضح في الشكل [5-1] :



الشكل (5-1) Flavan-3-ol: B-3 , procyanidol

الخصائص البيولوجيا

تتميز العفصيات بالفعالية التالية :

مضادة للإسهال، مضادة للبكتيريا و الفطريات مضادة للتعفن و للالتهاب، تعمل على اتزان الدورة الدموية للإنسان، تستعمل للوقاية و علاج الأمراض الإشعاعية، واقية للأغشية المخاطية و الجلد التالف من المؤثرات الخارجية، تعمل على تجديد الأنسجة في حالات الحروق أو الجروح و توقيف النزيف. [9]

3-3-II. الصابونزيديات Les Saponosides :**عموميات :**

اشتق اسم صابونزيديات من الكلمة اليونانية Sapo بمعنى صابون لأنها تعطي رغوة كثيفة إذا رجت مع الماء أو الكحولات المخففة، وهي عبارة عن مركبات جليكوزيدية نباتية، تتميز بخاصية التوتر السطحي Tension- Surface، تتحلل كيميائياً إلى صابونيين المعروف بالحامض العضوي $C_{30}H_{46}O_4$ (سكر أو عدة سكريات) مع الجنين يسمى Sapogenine (جزء غير سكري) يكون في الغالب سترويدي.

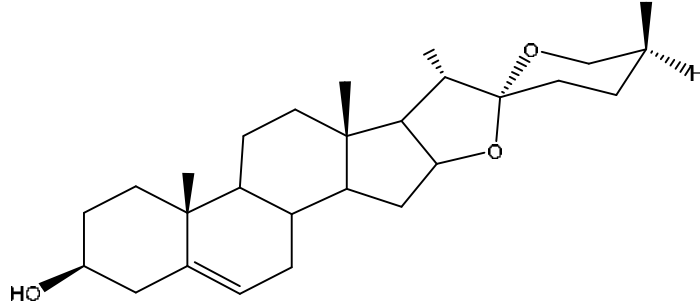
ذوابة في الماء (قابلة للاماهة بسهولة) و في الكحولات المخففة. [20]

التصنيف :

تصنف الصابونزيديات من الناحية البنوية إلى صنفين هما :

1- الصابونزيديات الستيرويدية Les Saponosides Stéroidiques [9]

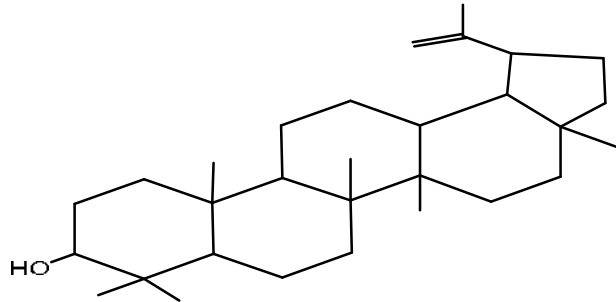
الصابونزيديات الستيرويدية مركبات تتميز ببنية تتكون من 27 ذرة كربون تتوزع على ستة حلقات كمثل على هذا الياموجينين (Yamoginine) المحصل عليه من تمييه صابونزيديات مستخلص نبات الحلبة .Trigonella. Foenum.Graecum(L)



الشكل (1-6) صيغة الياموجينين Yamogéniné

2- الصابونزيديات ثلاثية التربينيك Les Saponosides Tri Terpénique

هذه المجموعة عبارة عن مركبات ذات بنية خماسية نادرا ما تكون رباعية الحلقة ومن أمثلة ذلك لوبيول Lupeol الموضح في الشكل (1-7)



الشكل رقم (1-7) : لوبيول Lupeol

الخصائص البيولوجيا

تعتبر الصابونزيديات مواد منشطة تتميز بعدة خصائص نذكر منها :

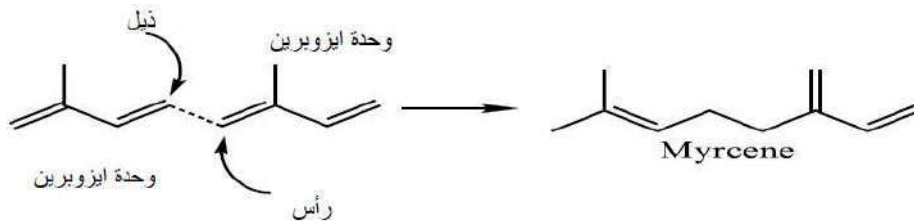
أنها مضادة للالتهابات و الفطريات، ومضادة لمرض السكر و للقرحة المعدية، تستعمل كمضادات حيوية... الخ إضافة إلى ذلك أوضحت الدراسات أن للصابونزيديات نشاطا فيزيولوجيا ساما على الإنسان و الحيوان إذ تحلل عدد منها كريات الدم الحمراء. [10:9]

4-3-II. الستيرويدات و التربينات Les Stéroïdes et Terpènes :

عموميات [20:21]:

توجد التربينات في كل أجزاء النبات بالإضافة إلى الفطريات، الطحالب، الحشائش البحرية، دون أن ننسى التربينات المتواجدة في الحشرات والأحياء الدقيقة.

أول من أطلق اسم تربين كان العالم كيكولي Kekule في عام 1880 على المركب (C₁₀H₁₆) لوجوده في مادة التربينتين أو صمغ شجر الصنوبر، وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية طبيعية المسؤولة عن الرائحة الزكية للنباتات، كما تمثل التربينات مجموعة هائلة من المنتجات الطبيعية ذات الهياكل الكربونية المتنوعة (تبدأ من السلاسل الخطية البسيطة إلى بنى متعددة الحلقات الكربونية) وقد تم تحديد أكثر من 36000 هياكلا مختلفا، الناتجة عن تكثيف وحدات الأيزوبرين المرتبطة مع بعضها البعض بطريقة رأس- ذيل Tete-queue، ونادرا ما ترتبط ارتباط (ذيل- ذيل). كما هو موضح في الشكل (8-I) :



الشكل رقم (8-I) : يوضح ارتباط وحدات الايزوبرين


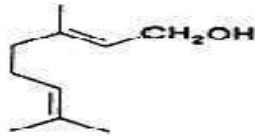
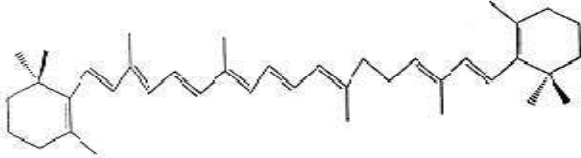
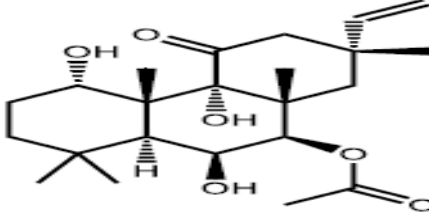

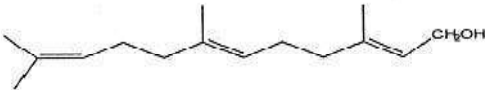
التصنيف :

تتميز التربينات بأنها تشترك في الوحدة الأساسية (الايزوبرين) فتصنف حسب عدد وحدات الايزوبرين المكررة

كما يبين الجدول التالي [22]

الجدول رقم(1-1) : تصنيف التربينات

أمثلة	عدد وحدات الايزوبرين	عدد ذرات الكربون	نوع التربين
Geraniol	2	10	تربينات احادية
Phytoi	3	15	سيسكوتربينات
Forskoline	4	20	تربينات ثنائية
(β) Caroténe	6	30	تربينات ثلاثية
Farnesol	8	40	تربينات رباعية
Caoutchoue	أكثر من 8	أكثر من 40	متعدد التربين

 <p>فيتول (Phytol)</p>	 <p>جرانيول (Geraniol)</p>
 <p>(β) كاروتين ((β) Carotène)</p>	 <p>Forskoline</p>
 <p>المطاط الطبيعي (Caoutchoue)</p>	 <p>فارنيسول (Farnesol)</p>

الشكل رقم (9-1): أمثلة عن التربينات

السترويدات Les Steroides تشمل مركبات عديدة تشترك في تركيبها الكيميائي وحدة أساسية مكونة من أربع حلقات مندمجة، ثلاثة منها سداسية و الرابعة خماسية. تتواجد في الأحياء (النباتات، الحيوانات) من أهمها الكولسترول .

الخصائص البيولوجية :

هذه المركبات لها أهمية بيولوجية كبيرة في الحياة العملية فهي تستعمل كمضادة للفيروسات وللتهابات وللتشنج والحساسية، مسكنة للألام، ولها خصائص مضادة للبكتيريا ، مبيدات الجراثيم

كما أن للتربينات الثلاثية دورا مهما عند النباتات يتمثل في الأهمية المعتبرة في التصنيف الكيميائي في أنها مضادة للحشرات ، وهو ما يتيح للنباتات حماية ذاتية من أضرار التي تسببها الحشرات، كما أنها مسؤولة عن اللون الأصفر للأزهار. [9،22]

5-3-1. الزيوت الطيارة

عموميات

تمثل الزيوت الطيارة مركبات هايدروكاربونية ، وهي خليط من المركبات المعقدة يكون المحتوى الرئيسي لها هو التربينات الأحادية ، لذلك تعتبر أساسية للعطور الطبيعية فهي المواد المسؤولة عن إعطاء الرائحة المميزة للنبات. يحصل عليها من النباتات باختلاف أماكن تواجدها بالأجزاء النباتية المختلفة الأوراق والأزهار، وبصفة اقل في لب الثمار، الجذور والبذور.

تتميز بسهولة فصلها عن الأعضاء النباتية الحاوية عليها بطرائق عدة منها التقطير وطرق الاستخلاص المختلفة.

و من الناحية الكيميائية فان الزيوت الطيارة عبارة عن خليط من Monoterpenoids et Sesquiterpenes تربينات أحادية سيسكوتربينات نصف ثلاثية، فالتربينات الأحادية الطبيعية، منها ما هو حلقي يتميز بهياكل بنائية مختلفة، ثنائية وأحادية، ومنها مركبات مفتوحة. رغم مكوناتها المختلفة فان الزيوت الطيارة تبدي عددا معينا من الخصائص المشتركة عموما تكون سوائل عند درجة الحرارة العادية، ذات رائحة عطرية قوية ، لا تمتزج مع الماء، تذوب في الايثر الكحولي وفي اغلب المذيبات العضوية اللاقطبية، كثافتها تكون عموما اصغر من كثافة الماء، ولها معامل انكسار عالي. [23- 25]

التصنيف

تصنف الزيوت الأساسية إلى عدة أقسام من بينها. [26، 27]

الجدول رقم (1-2) : تصنيف الزيوت الأساسية

القسم	المميزات	مثال
مركبات تربينية	مركبات هيدروكربونية تتشكل من وحدات C ₅ ، تشمل : Monoterpènes : C ₁₀ Sesquiterpènes : C ₁₅ Diterpènes : C ₂₀ Triterpènes : C ₃₀	(التربينات الاحادية) Pinénes
مركبات عطرية	مشتقات من الفينيل بروبان Propénylphénols allyl- وأحيانا الدهيد	Vanillin
مركبات مشتقة أخرى	تتكون نتيجة تخريب التربينات أو الأحماض الدسمة.	diterpènes

أهمية الزيوت الطيارة [28- 30]

للزيوت الطيارة أو النباتات الحاوية عليها استخدامات عدة في مختلف المجالات منها :

- تدخل كمواد أولية في عدد كبير من الصناعات المهمة منها مستحضرات التجميل ومواد الزينة... الخ.
- تستخدم كمطهر أو مضاد للفطريات والبكتيريا.
- تستخدم في مجال تصنيع العقاقير.
- تستخدم كمحسّنات للطعم والرائحة للأطعمة والمستحضرات الطبية.
- تستخدم كمضادات للأكسدة.

أما بالنسبة لاستخداماتها وفوائدها للنباتات فان للزيوت الأساسية دور مهم، فهي حسب كل من Nicholas 1973 و Croteau 198.

- تعمل على جذب بض الحشرات إلى الأزهار من اجل إتمام عملية التلقيح.
- التخلص من بعض نواتج العمليات الحيوية وطرحها خارج أنسجة النبات.

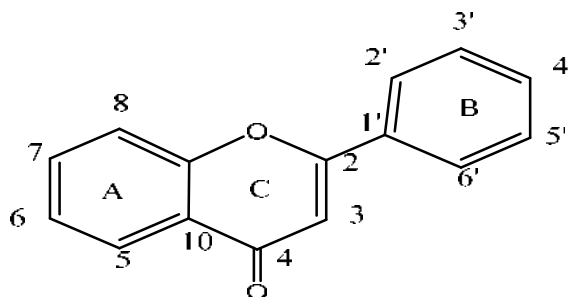
- تضمن حماية ضد البكتيريا و الطفيليات المسببة للأمراض النباتية. [31]

6-3-I. الفلافونويدات Les Flavonoides :

عموميات :

تمثل الفلافونويدات قسما بالغ الأهمية في حقل المنتجات الطبيعية، فهي عبارة عن مركبات طبيعية فينولية متعددة ، موجودة بشكل مطلق في النباتات. ولقد تم اكتشافها بواسطة العالم الهنغاري البرت زينت- جيورجي عام 1937 للميلاد. أصل تسمية الفلافونيد يرجع إلى الكلمة اليونانية Flavus التي تعني الأصفر، فهي عبارة عن صبغات نباتية تنتشر في مختلف أجزاء النبات خاصة الجزء الهوائي منها إذ تعطيهما خاصية تلوين مميزة فهي المسولة عن الألوان الداكنة في الفواكه و الخضر. [14،33،32]

تظهر الفلافونيدات في النباتات بنى كيميائية مختلفة، إذ تم التعرف على أكثر من 9000 فلافونيد جميعها تشترك في الهيكل القاعدي الذي يتكون من 15 ذرة كربون تتوزع على حلقتين عطريتين A و B مرتبطين بحلقة عطرية غير متجانسة، تحتوي على ذرة أكسجين من الصيغة $C_6-C_3-C_6$ كما هو موضح في الشكل رقم (10-I): [35،34]



الشكل رقم (10-I) : الهيكل الأساسي للفلافونيدات

التصنيف :

تشمل الفلافونيدات العديد من الأقسام، تختلف فيما بينها في عدد وترتيب مجاميع OH و اختلافات أخرى، كما يمكن تقسيمها تبعا لمدى أكسدة الحلقة غير المتجانسة و جهة ارتباط الحلقة B بالحلقة C كما هو موضح [3،37،36]:

1. حسب جهة ارتباط الحلقة B ب C:

- فلافونيدات : يكون ارتباط الحلقة B مع الحلقة C في موقع الكربون رقم 2.
- ايزوفلافونيدات : إذا كان ارتباط الحلقة B مع الحلقة C في الموقع الكربون 3.

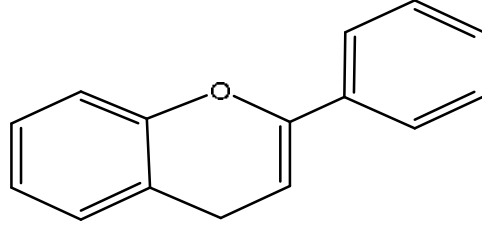
2. حسب درجة تأكسد الحلقة C :

بعض أنواع الفلافونيدات

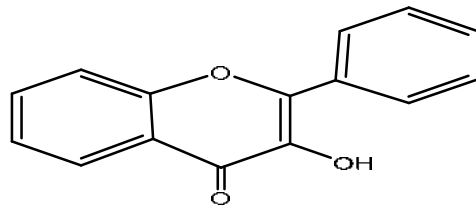
- 1- الفلافون : أحيانا ارتباط الحلقة B مع الحلقة C في الموضع 2، وتكون رابطة C_2-C_3 غير مشبعة و استبدال الوقع 4 بمجموعة كربو كسيل، حينئذ سمي المركب فلافون.
- 2- الفلافونول : إذا وجدت مجموعة هيدروكسيل (OH) حرة أو مستبدل (OR) في الموقع 3 لمركب الفلافون، عندها سمي المركب بالفلافونول إذ يعتبر أقل انتشارا من أنواع الفلافونيدات الأخرى.
- 3- الفلافانول : إذا كانت الرابطة C_2-C_3 في هيكل الفلافون مشبعة سمي المركب حينئذ فلافانول.

- 4- نيوفلافون : إذا وجد استبدال بين مجموعة الكربونيل و المجموعة B في هيكل الفلافون سمي المركب نيوفلافون.
 5- ايزوفلافون : تختلف في بنائها عن الفلافونات في موضع ارتباط الحلقة B إذ ترتبط هذه الأخيرة في الموضع رقم 3 بدلا من الموضع 2.

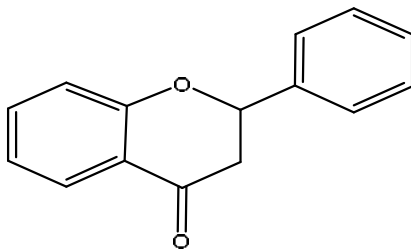
كما هو موضح في الشكل رقم (11-1) الذي يبين مختلف الهياكل الأساسية للفلافونيدات.



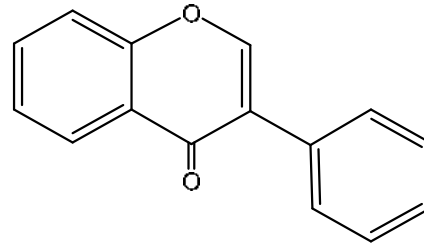
Flavone



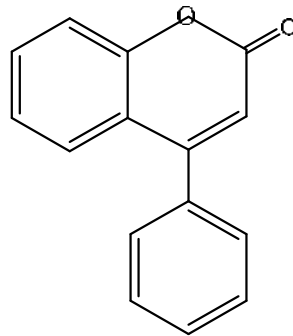
Flavonol



Flavanone



Isoflavone



Neoflavone(4-phenyl-coumrine

الشكل رقم(11-1) : الهياكل الأساسية لمختلف الفلافونيدات.

الفعالية البيولوجية :

- حظيت الفلافونيدات اهتماما كبيرا من طرف الباحثين، فهي تكتسي اهمية كبيرة لما تتميز به من فعاليات هامة و واسعة ففي مجال الطب و الدواء، اثبتت التجارب ان الفلافونيدات و مشتقاتها لها استعمالات عدة منها :
- ✓ مضادة للالتهابات، للجراثيم، للحساسية، للأكسدة و عوامل لحماية الكبد.

- ✓ مثبتات إنزيمية.
- ✓ النشاط المضاد للقرحة المعدية.
- ✓ حماية الشعيرات الدموية.
- ✓ للفلافونيدات فعالية عالية في تخريب وتنشيط البكتيريا و الفيروسات.
- ✓ تعمل على تخفيض مستوى الكلسترول.
- ✓ تقي من أعراض ارتفاع ضغط الدم و أمراض القلب بأنواعها. [28،31]

الخواص الكيميائية و الفيزيائية للفلافونيدات :

تعتمد الطبيعة الكيميائية للفلافونيدات على بنيتها الهيكلية، احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل و المستبدلات الأخرى، درجة البلورة، تختلف في هيكلها حول الحلقة غير المتجانسة و لكن تشترك في ميزة الارتباط C6-C3-C6. الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلة تتصف بخواص و صفات الفينولات، فهي تتميز بخاصية الحمضية الضعيفة تذوب في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH. أما الفلافونيدات الأقل قطبية التي تحمل عدد كبير من الميتوكسيل المستبدلة فإنها تذوب في المذيبات غير القطبية مثل الايثر و الكلوروفورم. [28،35]

الفصل الثاني

دراسة بيئة *C-Fuscthum*

1-II- العائلة المركبة Asteraceae :**عموميات**

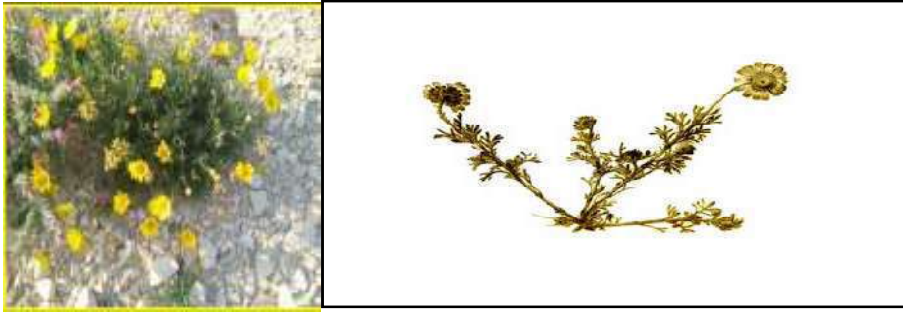
تعد العائلة المركبة Compositae، أو بما تعرف بالعائلة النجمية Asteraceae واحدة من أضخم العائلات النباتية و أوسعها انتشارا في المملكة النباتية، فهي تمثل 10 % من النباتات في العالم، معظمها نباتات عشبية و بعضها الآخر نحو 2% أشجار أو شجيرات، إذ تشمل نحو 1100 جنس و 25000 نوع موزعة في مناطق العالم. فهي تنتشر في المناطق الاستوائية و المعتدلة لجنوب و جنوب شرق آسيا و شرق آسيا و أفريقيا و كذلك وسط أمريكا و جنوبها. [39،38]

2-II- الوصف المورفولوجي لنبات الألقوان :

الألقوان هي نبتة برية مزهرة تنتمي إلى العائلة المركبة Compositae، تزرع في الحدائق لصفاتها الزخرفية في تنوع ألوانها، تتسم هذه الأخيرة بان أزهارها تنتظم بكثافة وبشكل متقارب غير متجانسة منها أزهار أنبوية صفراء في الوسط تسمى بالأزهار القرصية و الأخرى شريطية تقع على المحيط تسمى بالأزهار الشعاعية، لها طول يتراوح ما بين 20 إلى 120 سم. تستوطن هذه النبتة الأطلس الصحراوي للجنوب الجزائري و التونسي.

يعرف نبات C. fuscathum أيضا باسم Heteromera fuscata و يرادف ال Chrysanthemum اسمان

أخران هما Matricaria و Phyrethrum. [6،5،40].



الشكل (II- 1) : يوضح صورة فوتوغرافية للنبتة

3-II- التصنيف النظامي لنبتة : [40]

نقدم أدناه التصنيف النظامي لنوع النبتة التي ستتم دراستها في هذا البحث.

La reine : Plantae

المملكة : النباتية

Division : Vases plantes

الشعبة : النباتات الزهرية

La portee: Graines couvertes

الطائفة : مغطاة البذور

Class : Dicotyledone

الصف : ذوات الفلقتين

S/Class : plantes mitamacernieres

تحت الصف : النباتات الميناكلاميدية

Section : petales unies

قسم : متحدة البتلات

Order : Strages

الرتبة : الجرسيات

Famille : Compositae

العائلة : المركبة

S/ Family :Tubulaire

تحت العائلة : الأنبوبية

Genus : *Chrysanthemum*

الجنس :

Species : *Fuscium*

النوع :

II-4- التوزيع الجغرافي للأقحوان: [5،41]

يتم توزيع الأقحوان على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم بسبب خصائصها الزينية والعالمية، وينسب الأصل الجغرافي لجنس الأقحوان إلى أوروبا وآسيا، كما تتوزع على نطاق واسع في أفريقيا. ، يوجد بها أكثر من 300 نوع في جميع أنحاء العالم، هناك حوالي 20 نوع في الجزائر، منها 8 مستوطنة. من بينها الأنواع التالية

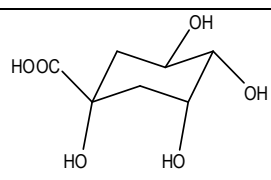
C. clausonis (Pomel) Batt., *C. coronarium* L., *C. deserticum* (Murb.) Batt. et Trab., *C. fontanesii* (Boiss. et Reut.) Q. et S., *C. fuscium* Desf., *C. grandiflorum* (L.) Batt., *C. gyanum*, *C. macrocarpum* Coss. Et Kral., *C. macrotum* (D. R.) Ball., *C. maesii*, *C. multicaulis*, *C. myconis* L., *C. segetum* L., *C. trifurcatum* (Desf.) Batt. et Trab., *C. viscido-hirtum*

II-5- الاستعمالات الطبية و الشعبية للنبتة :

تعتبر نبات الأقحوان من النباتات المشهورة والمهمة لدى العائلة المركبة إذ ثبتت دراسات دوائية عديدة أن لها تأثيرات بيولوجية كثيرة حيث يستخدم كمادة معقدة قاتلة للميكروبات، كما يستخدم لتنظيم مناعة الجسم يحارب الأعراض المرتبطة بالضغط الدم ومفيد في الوقاية الكيماوية من المسرطنات وغيرها من الأمراض وذلك بفعل نشاطها المضاد للأكسدة كمادة مضادة كما يستخدم لعلاج الجروح و يستخدم أيضا لعلاج اضطرابات الجلد و مضاد للأورام، كما تتميز باحتوائها على زيوت عطرية تستخدم كعقاقير لعلاج عدد كبير من الأمراض فوجد أن لزيوت المستخلصة من نبات الأقحوان له خواص قاتلة للفيروسات و مضاد لمسببات التسمم كما و أن له خواص مضادة للالتهابات. [24،42]

II-6- الدراسات السابقة للنبتة : [43]

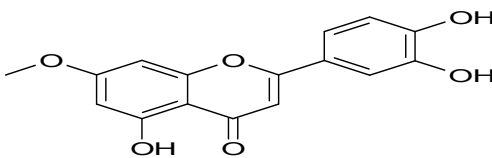
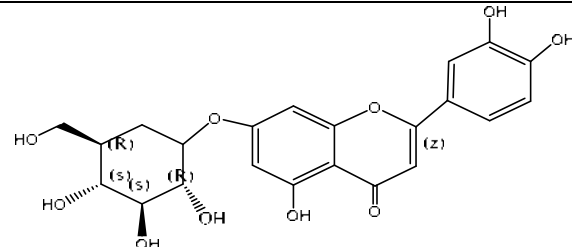
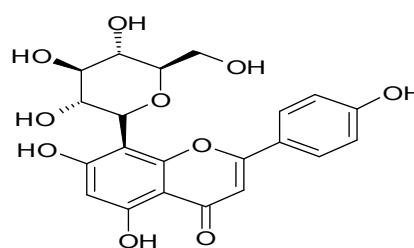
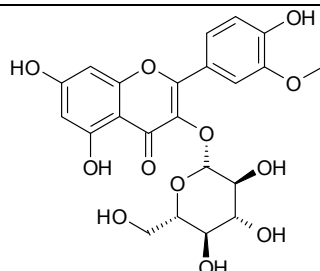
الجدول (II-1) : بعض الأحماض الفينولية المفصولة من جنس الأقحوان.

المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[44]	<i>C. morifolium</i> Ramat	Quinic acid	

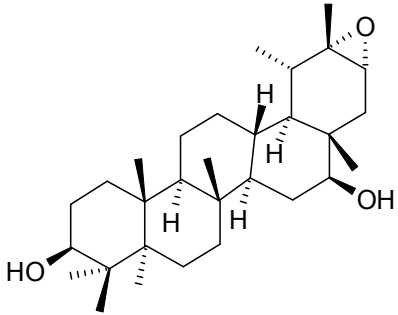
		<p>Caffeoyl: R₁=OH, R₂=H Feruloyl: R₁=OMe, R₂=H Sinapoyl: R₁=R₂=OMe</p>	
--	--	---	--

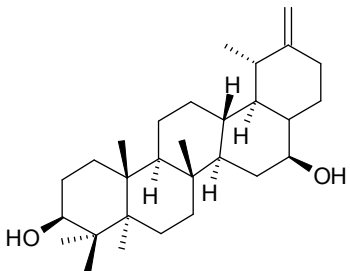
الجدول (2-11) : بعض الفلافونيدات المفصولة من جنس الألقحوان :

المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[44]	<i>C. morifolium</i> Ramat	<p>Flavones</p> <p>Apigenin: R=R₁=R₂=R₃=H Acacetin: R₁=Me, R₂=R₃=H Luteolin: R=R₁=R₃=H, R₂=OH Diosmetin: R₁=Me, R₂=OH, R₃=H, R₂=OH Eupatorin: R=R₁=Me, R₂=OMe, R₃=OH 7-O-glycosides: R=Gly</p>	
		<p>Flavanone</p> <p>Eriodictyol: R=H Eriodictyol 7-O-glucoside: R=Gly</p>	
		<p>Flavonol</p> <p>Quercetin: R=H Isorhamnetin: R₁=Me Leurs glycosides: R=Gly</p>	
[45]	<i>C. fuscathum</i> (Desf)	5,3',4'-trihydroxy-7-methoxyflavone	

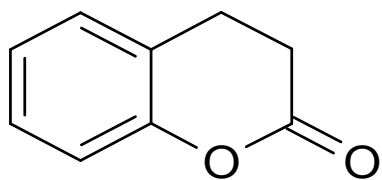
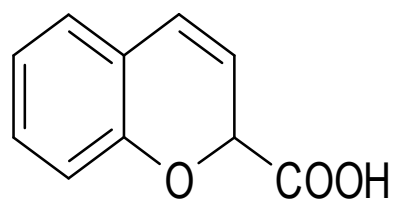
		5,7,4'-trihydroxy-8-methoxyflavone	
		luteolin 7-glucoside	
		Apigenin- 8-C-glucoside	
		4',5,7-trihydroxy-3' methoxy-3-O-glucosylflavone	

الجدول (3-II) : بعض التربينات المفصولة من جنس الأبقحوان :

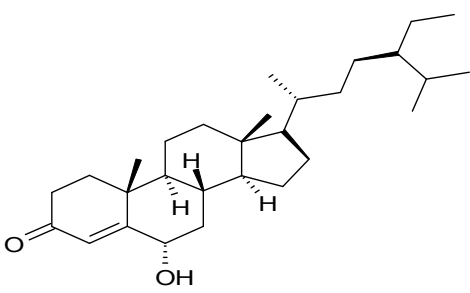
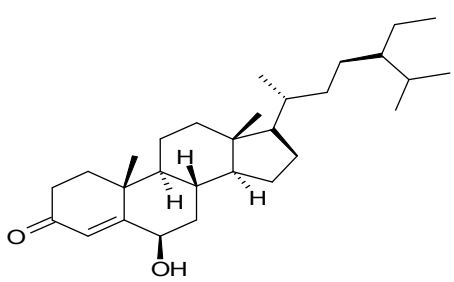
المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[46]	<i>C. morifolium</i> Ramat	Faradiol -(a-20) -époixide	

		Arnidiol	
--	--	----------	--

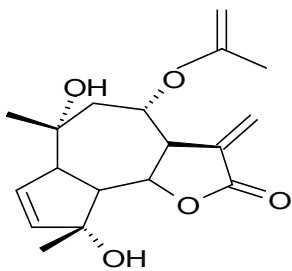
الجدول (4-II) : بعض الكومارينات المفصولة من جنس الألقحوان :

المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[47]	<i>C. segetum</i> L	Dihydrocoumarine	
		coumarinic acid	

الجدول(5-II) : بعض الستيرويدات المفصولة من جنس الألقحوان :

المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[48:49]	<i>C. coronarium</i>	Stigmast-4-ene-6 β -ol-3-one	
		Stigmast-4- en-6 α -ol-3-one	

الجدول (II-6) : بعض السيسكيتربين لكتون المفصولة من جنس الألقحوان :

المرجع	المصدر	المركب	الصيغة
[20]	<i>C. Boreale</i>	8-Acetoxy-4,10-dihydroxy-2,11(13)- guaidiene-12,6-olid	

الفصل الثالث

الدراسة الكيميائية للمنتج لاصطناع النبتة

تمهيد:

تعد النباتات الطبية المصدر الرئيسي للكثير من العقاقير الطبية المستخدمة لمختلف الأغراض العلاجية سيما في علاج الكثير من الأمراض المزمنة كونها تعد مصدرا للمواد الفعالة التي تدخل في تحضير الكثير من المركبات الدوائية. إن المواد الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية أكثر فعالية من نفس المادة الفعالة المصنعة مخبريا، كما أن النباتات الطبية تحتوي على أكثر من مادة فعالة تعمل مع بعضها بشكل متوازن لعلاج الحالة المرضية وهذا مالا نجده في المركبات الدوائية المصنعة مخبريا بالإضافة إلى ذلك التأثيرات الجانبية التي تتركها الكثير من المركبات الدوائية المصنعة عمليا والتي قد يظهر تأثيرها عاجلا أم آجلا، كما أن النباتات الطبيعية منتشرة و متوفرة مجانا أو يمكن زراعتها بتكاليف بسيطة.

وفي علاج العديد من الأمراض و المساهمة في تثمين الموارد الطبيعية المحلية ارتأينا إلى دراسة احد النباتات الجزائرية من العائلة المركبة Asteraceae، والتي تمت دراستها مسبقا من قبل (صيد وحومدي) [43]، حيث تضمنت الدراسة تحضير المستخلصات المائية والعضوية للنبتة، وكذا تحديد الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات النباتة ولهذا الغرض تم تقدير المركبات الفينولية الكلية والفلافونيدات في المستخلصات العضوية المتدرجة القطبية (ايثر البيترول، كلوروفورم، خلات الايثيل وبوتانول والمتبقي من الطور المائي)، وكمرحلة أولية تم إجراء بعض الاختبارات الأولية لمعرفة وتحديد المركبات الفعالة الأكثر وفرة في النباتة والتي أظهرت أنها غنية بالفلافونيدات والقلويدات، الكاردينوليدات، العصفيات، التربينات، الصابونزيدات، الستيرويدات والستيروولات غير المشبعة مع غياب الفلافونيدات الجليكوزيدية.

ومن خلال النتائج المتحصل عليها من قبل (صيد وحومدي) [43] يمكن القول بان نبتة الألقوان تعتبر مصدرا هاما للمواد الفعالة وان فصل مكوناتها يفتح آفاق في مجالات عدة منها الطبية و الغذائية. وعلى هذا المنطلق كانت مساهمتنا في الدراسة الكروماتوغرافيا للمستخلصات المائية و العضوية للنبات، انطلاقا من تتبع طرق الاستخلاص المختلفة ثم تليها تقنية الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة و كروماتوغرافيا العمود.

III-1-1-الأدوات و المواد المستعملة :

تم انجاز هذا العمل التطبيقي في مخبر الكيمياء العامة و الكيمياء التحليلية في قسم الكيمياء بكلية الرياضيات و علوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة و مخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية VPRS بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

III-1-1-الأجهزة و الأدوات المستعملة :

ميزان الكتروني OHAUS, 0.0001 Adventurer,

جهاز تبخير الدوراني (Heidolph, Laborota 4002 control, 20-180C⁰)

مصباح الأشعة فوق البنفسجية (254nm, 365 nm)

جهاز الرج Edmund Buhler GmbH , KM-2, 30-420 1/min

مسخن AREX, VELP SCIENTIFICA, 50-370C⁰

ورق ترشيح 4 Whatman

III-1-2- المواد الكيميائية المستعملة :

الجدول (III-1) : يلخص مجمل المواد المستخدمة في العمل التجريبي.

النقاوة	الشركة	المواد
99.5%	Schrlau Basic	الأسيتون (C ₃ H ₆ O)
60-40	VWR PROLABO Chemicals	ايثر البترول
99.9%	Carlo Erba	خلات الايثيل (C ₄ H ₈ O ₂)
99.9%	VWR PROLABO Chemicals	بوتانول (C ₄ H ₁₀ O)
70%	Biochem Chemopharma	MgSO ₄ لا مائي
96%	VWR PROLABO Chemicals	ايتانول (C ₂ H ₅ OH)
99.5%	Biochem Chemopharma	ثنائي كلورو ميثان (CH ₂ Cl ₂)
99%-99.4%	Biochem Chemopharma	كلوروفورم (CHCl ₃)
99.5%	Biochem Chemopharma	ثنائي ايثيل ايثر (C ₂ H ₅) ₂ O
99%	sigma-aldrich	ميثانول (CH ₃ OH)
99-100%	Riedel- dehaen	حمض الخليك (C ₂ H ₄ O ₂)

III-1-3- الطرق و الأساليب المستعملة :

III-1-3-1- تهيئة النبتة:

نستعمل في هذه الدراسة الأجزاء الهوائية فقط من نبات الألقوان C.fuscathum.Desf.

(أ)- جني النبات :

تم جني نبتة C.Fuscathum.Desf من منطقة بئر العائر بتبسة في مارس 2018 وذلك في فترة الإزهار.

(ب)- التجفيف :

بعد عملية الجني تأتي عملية التنقية و التجفيف التي تتم عبر المراحل التالية :

- ❖ نقوم بالتخلص من الأعضاء الميتة وبعض الشوائب العالقة بالنبتة.
- ❖ تجزئة كل شجيرة إلى أجزاء صغيرة و توزيعها على قطعة قماش أو ورق على شكل طبقة رقيقة لتسهيل عملية القلب من حين إلى آخر لتجفيف كامل الأجزاء.
- ❖ توضع في مكان جاف ومعرض للتهوية الجيدة مع مراعاة عدم تعرض النبات لأشعة الشمس، وتنتهي عملية التجفيف عند التأكد من خلو النبات من الماء.

ج- الطحن :

بعد التجفيف قمنا بطحن المادة النباتية الجافة في مطحنة كهربائية للحصول على مسحوق النبتة، يتم حفظ المسحوق في قارورات زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق مع استبعادها عن الضوء والحرارة إلى حين استعمالها.

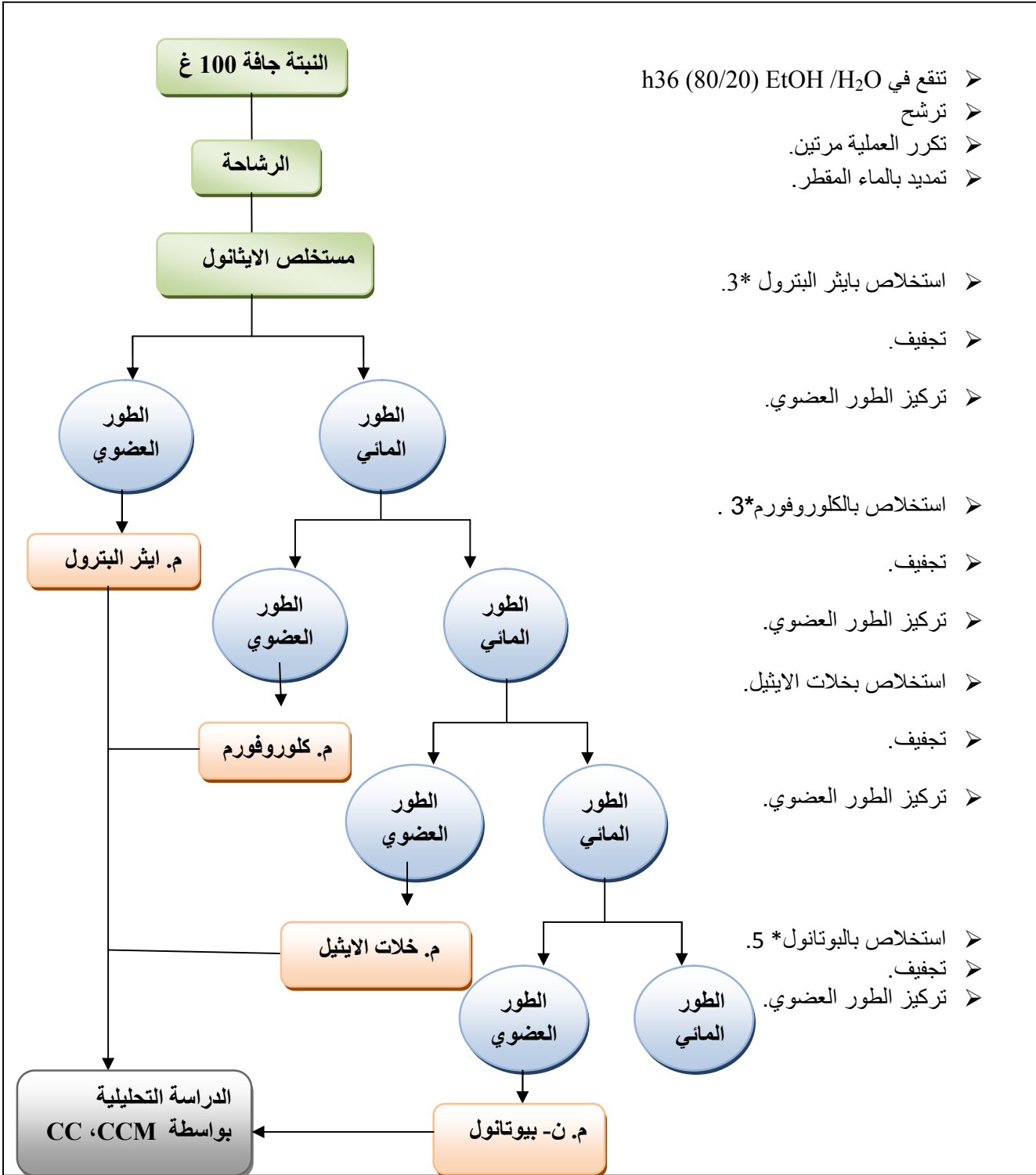
III-1-3-2- طرق الاستخلاص:

من اجل استخلاص واستنزاف مركبات الأيض الثانوي من النباتات نستعمل النبتة جافة، ويتم استخلاصها في معظم الحالات بالمحاليل الكحولية المائية (كحول/ماء) أو ماء، وفي بعض الأحيان تستعمل المحاليل العضوية المائية (مذيب عضوي/ماء). وعليه يهدف بحثنا إلى دراسة مقارنة بين الوسطين (أسيتون/ماء) و (إيثانول/ماء).

أولاً- استخلاص بالوسط (إيثانول/ماء) :

نأخذ عينة من مسحوق النبتة الجافة وزنها 100 غرام و نقوم بنقعها في حجم من المحلول (إيثانول/ماء) بنسبة (20/80) حتى الغمر لمدة 36 ساعة في درجة حرارة المخبر مع الرج المستمر، وبعدها يتم الترشيح (تكرر العملية مرتين مع تجديد المذيب لمدة 3 أيام)، جمعت المستخلصات الكحولية وركزت تحت ضغط منخفض، ثم يتم تخفيف المستخلص بكمية مناسبة من الماء المقطر الدافئ و يترك ليلة كاملة للراحة مع الرج .

الخطوة الثانية : هي عملية استخلاص من نوع سائل - سائل وذلك باستعمال مذيبات عضوية عديمة الامتزاج مع الماء ومتفاوتة القطبية بدءا من إيثر البترول ثلاث مرات وثلاث مرات بالكلوروفورم، ومرة واحدة بخلات الايثيل و5 مرات بالبوتانول . تلخص خطوات الاستخلاص في الشكل (III-1).



الشكل (III- 1) : يوضح مختلف خطوات الاستخلاص بالوسط ايثانول/ ماء

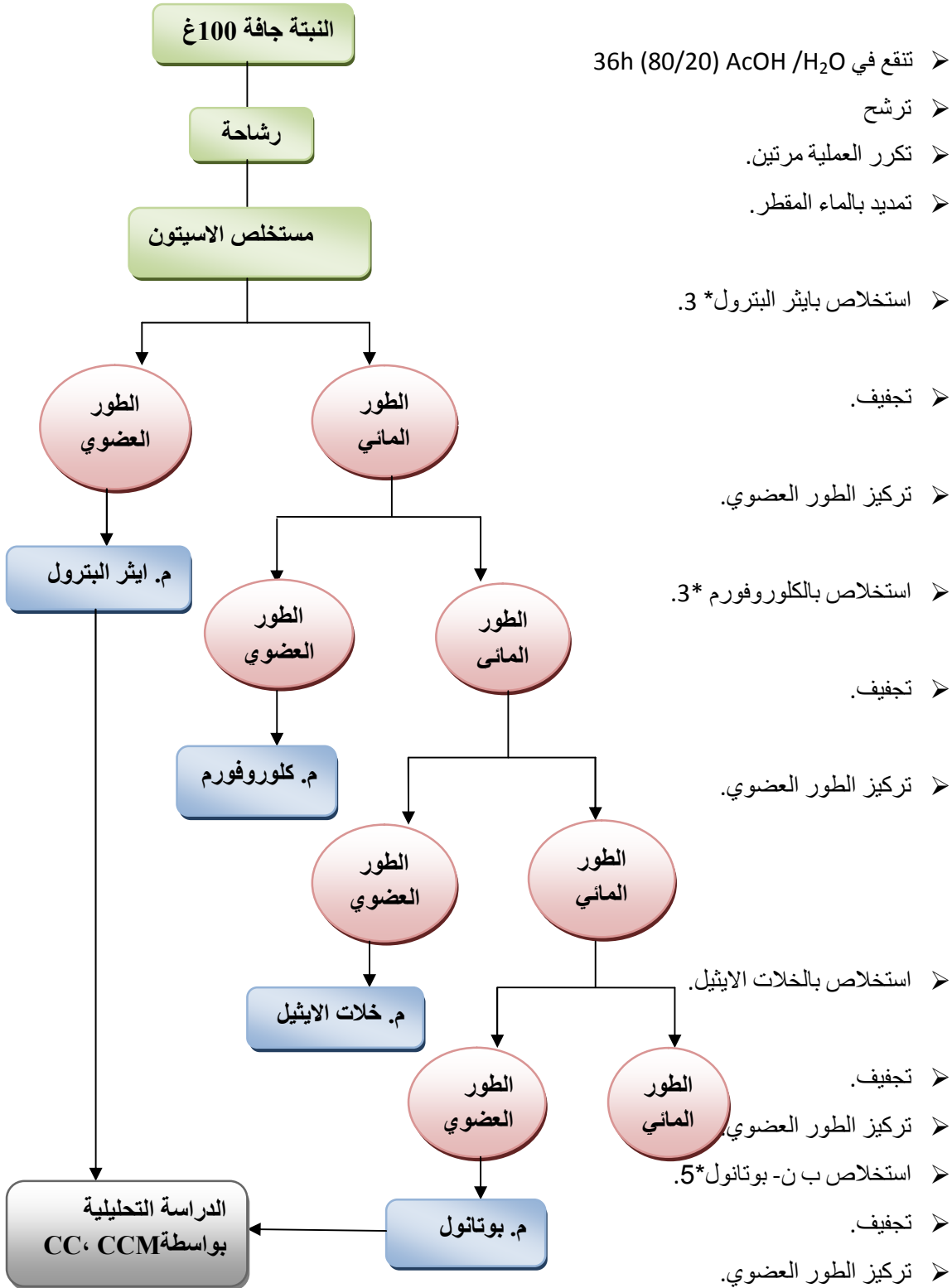
تجفف المستخلصات بـ $MgSO_4$ ثم يبخر الراسب تحت ضغط منخفض، و وزنها، يحسب المردود في كل حالة وفق العلاقة التالية :

$$(1) \dots\dots\dots \text{المردود} = (\text{كمية المستخلص} / \text{كمية النبتة الجافة}) \times 100$$

وعليه نتحصل على نتائج مردود المستخلصات المدونة في الجدول (2-III) :

ثانيا : استخلاص بالوسط (أسيتون /ماء) :

تتقع كمية 100 غرام من النبتة في حجم من المحلول (أسيتون /ماء) بنسب (20/80) حتى الغمر لمدة 36 ساعة في درجة حرارة المخبر مع الرج المستمر، تكرر العملية مرتين مع تجديد المذيب . بعد الترشيح و التركيز تحت الفراغ، يتم تخفيف مستخلص الأسيتون بالماء المقطر الدافئ ليلة كاملة مع الرج . يخضع المحلول لعمليات الاستخلاص المتتالية من النوع (سائل - سائل)، باستخدام المذيبات التالية على التوالي حسب تزايد القطبية، ثلاث مرات بايثر البيترول و الكلوروفورم ، ومرة واحدة بخلات الايثيل و 5 مرات بالبوتانول . خطوات الاستخلاص ملخصة في الشكل (2- III) .



➤ تتقع في (80/20) AcOH /H₂O 36h

➤ ترشح

➤ تكرر العملية مرتين.

➤ تمديد بالماء المقطر.

➤ استخلاص بايثر البترول *3.

➤ تجفيف.

➤ تركيز الطور العضوي.

➤ استخلاص بالكلوروفورم *3.

➤ تجفيف.

➤ تركيز الطور العضوي.

➤ استخلاص بالخلاص الايثيل.

➤ تجفيف.

➤ تركيز الطور العضوي.

➤ استخلاص ب ن- بوتانول *5.

➤ تجفيف.

➤ تركيز الطور العضوي.

الشكل (2-III) يوضح مختلف الخطوات التي تم إتباعها في عملية الاستخلاص أسيتون /ماء

تجمع المستخلصات وتجفف كل منها ب MgSO₄ ثم تركز حتى تجف تحت انخفاض الضغط، ووزنها ثم

نحسب المردود في كل حالة حسب العلاقة (I). توضح نسب المردود لكل مستخلص في الجدول رقم (III)-

: (2)

جدول (III-2) : يوضح نسب المردود لكل مستخلص بالنسبة للوسطين ايثانول/ماء و اسيتون/ماء..

المستخلصات	ايثر البترول	كلوروفورم	خلات الايثيل	بوتانول	الطور المائي
ايثانول /ماء	0.666	0.2752	0.7151	4.524	9.4407
اسيتون/ ماء	0.718	0.5768	0.6716	3.9549	2.4067

ثالثا/ استخلاص بواسطة ثنائي كلورو ميثان (CHCl₂):

أ/ على البارد :

نزن 50 غ من المسحوق النباتي (الجزء العلوي) تنقع في حجم من ثنائي كلورو ميثان حتى الغمر لمدة 24 ساعة مع الرج ثم ترشح، تكرر العملية ثلاث مرات مع تجديد المذيب ، تجمع الأطوار الثلاثة وتبخر تحت الضغط المنخفض ثم يذاب الراسب في الميثانول.

ب/ على الساخن :

يستخلص المسحوق النباتي بثنائي كلورو الميثان على الساخن، نزن 50 غ من المسحوق النباتي نضعه في دورق يحتوي عل حجم مناسب من المذيب (يتصل بالدورق مكثف) يوضع الدورق داخل حمام مائي ثم تغلى بارتداد لمدة 3 ساعات، عند درجة حرارة 40C⁰ بعد التبريد ترشح ، يبخر الراشح تحت الضغط المنخفض ويذاب الراسب في الميثانول.

رابعا/ استخلاص بواسطة ثنائي ايثيل ايثر ((C₂H₅)O):

نزن 50 غ من المسحوق النباتي تنقع في حجم من مذيب ثنائي ايثيل ايثر لمدة 24 ساعة مع الرج ثم ترشح ، تكرر العملية ثلاث مرات مع تجديد المذيب في كل مرة ، تجمع المستخلصات الثلاثة وتبخر تحت الضغط حتى تجف ،

خامسا/ استخلاص بواسطة الكلوروفورم (CHCl₃):

يستخلص المسحوق النباتي بالكلوروفورم على الساخن، نزن 50 غ من المسحوق النباتي نضعه في دورق يحتوي على حجم مناسب من المذيب (يتصل بالدورق مكثف) يوضع الدورق داخل حمام مائي ثم تغلى بارتداد لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة 37C⁰، بعد التبريد ترشح ، يبخر الراشح تحت الضغط و يذاب الراسب في الميثانول. توضح نتائج مردود المستخلصات في الجدول التالي :

جدول (III-3) : يوضح نسب المردود لكل مستخلص على البارد والساخن.

المستخلصات	ثنائي كلوروميثان (على البارد)	ثنائي كلورو ميثان (على الساخن)	ثنائي ايثيل ايثر (على البارد)	كلوروفورم(على الساخن)
المردود R%	1.1624	3.2362	2.3888	6.3364

وبما أن هذه المستخلصات تحتوي على مركبات متطايرة أي قابلة للتبخر، ففي أفاق هذا الجزء من الدراسة سنعتمد الفصل بالكروماتوغرافيا الغازية المرفقة بمطيافية الكتلة (GC-MS) .

III-3-1-1-3- دراسة تحليلية نوعية لمستخلصات مختلفة :

يتم فصل وتنقية المركبات الأيضية بواسطة تقنيات الكروماتوغرافيا بمختلف أقسامها وفق ظاهرة الادمصاص والذوبانية التي هي محل تنافس بين الطور الثابت و الطور المتحرك، وأكثر هذه الطرق شيوعا هي كروماتوغرافيا الورق و

كروماتوغرافيا العمود و كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة، بالإضافة إلى بعض العوامل المساعدة التي تسمح بالكشف عن المركبات حسب اللون الظاهرة تحت الأشعة فوق البنفسجية UV.

مستخلص الكلوروفورم :

للحصول على نظام كروماتوغرافي أفضل نستعمل سيليكاجال كطور ثابت بما أن المستخلص غير قطبي سيكون الطور الثابت نفسه في كل مرة. أجرى الكثير من الاختبارات لاختيار أفضل نظام فصل من بينها.

✓ (S1) كلوروفورم/ ميثانول (0.5/ 9.5)

✓ (S2) طولين/ اسيتون/ كلوروفورم (2.5 / 3.5 / 4)

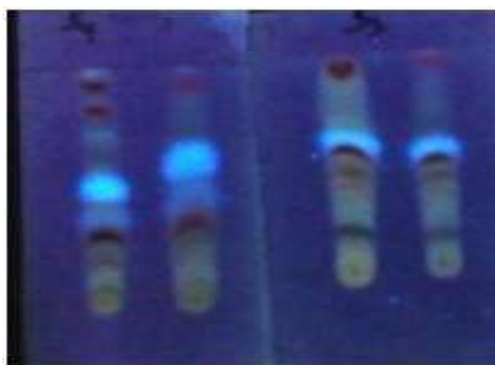
✓ (S3) ثنائي كلورو ميثان/ ميثانول (1 / 9)

✓ (S4) كلوروفورم/ هيكسان (1 / 8)

✓ (S5) خلات الايثيل/ ايثر البترول (1/ 6)

✓ (S6) كلوروفورم / اسيتون (1/4)

يظهر نظام كلوروفورم/ ميثانول و ثنائي كلور ميثان/ ميثانول أحسن فصل لمستخلص الكلوروفورم ملاحظة تحت جهاز الأشعة فوق البنفسجية يظهر في الشكل (III-3) :



S3 S1

الشكل (III-3) استظهار كروماتوغرامات للمستخلصات الكلوروفورمية تحت مصباح (365 ن م)

نلاحظ أن مستخلص الكلوروفورم غني بالمركبات لأنه يمكن أن نرى أكثر من 10 بقع عند تظهير تحت المصباح 365 ن.م و المصباح 254 ن.م.

III-1-3-4- الفصل والتنقية :

قبل الشروع في عملية الفصل قمنا بإجراء عدة فحوصات للبحث عن الجملة المناسبة للتقليص و الفصل لبعض المستخلصات وفق كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة باستخدام السيليكاجال كطور ثابت مع تغيير الطور المتحرك كما وكيف في كل مرة، توصلنا إلى أنا الجملة (النظام) المناسبة للتقليص والتي تسمح بفصل جيد لمكونات المستخلص هي (CHCl₃/MeOH).

مستخلص خلات الايثيل :

نظرا لتعدد البقع والتداخل الكبير للمركبات لجأنا إلى كروماتوغرافيا العمود كفصل أولي لمستخلص خلات الايثيل، ولدراسة مقارنة بين مستخلصات الاسيتات بواسطة كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة بينت عدم وجود اختلافات كبيرة بين مستخلصات الوسطين (EtOH/H₂O) و (AcOH/H₂O). لهذا قمنا بتجميع المستخلصين معا لزيادة في كمية المستخلص، وذلك لنتمكن من فصلها بواسطة العمود الكروماتوغرافي، وذلك باستعمال سيليكاجل كدعامة ثابتة أما الطور المتحرك (المملص) يتكون من الكلوروفورم والميثانول (CHCl₃/MeOH)، والذي نلخص مجمل خطواته فيما يلي :

تحضير المستخلص :

إذابة المستخلص (m = 1.26 g) في قليل من الميثانول ثم إضافة كمية كافية من سيليكاجل، يجفف، ثم يسحق.

تعبئة العمود :

قمنا بتعبئة العمود بواسطة سيليكاجل إلى الثلث وفق الطريقة الرطبة، ثم نمرر عدة مرات كمية من الكلوروفورم على الدعامة لتثبيت الطور الثابت ويترك العمود لمدة زمنية معينة لامتحان استقراره وبعد التأكد من الاستقرار، نضع المستخلص العضوي على شكل صلب. ثم نضع كمية قليلة من القطن أعلى المستخلص .



الشكل (4-III): كروماتوغرافيا العمود لطور خلات الايثيل

تمت عملية التمايلص باستعمال الكلوروفورم بنسبة 100% ثم نرفع من قطبية النظام بإضافة الميثانول بالتدرج كما هو موضح في الجدول (4-III) :

جدول (4 - III) نسب الطور المتحرك في تطبيق CC :

نسب الطور المتحرك		الكسور المستعملة
الميثانول	كلوروفورم	
0	100	F ₁ , F ₂ F ₃
2	98	F ₄ F ₅ F ₆
5	95	F ₇ F ₈ F ₉
7	93	F ₁₀ F ₁₁ F ₁₂

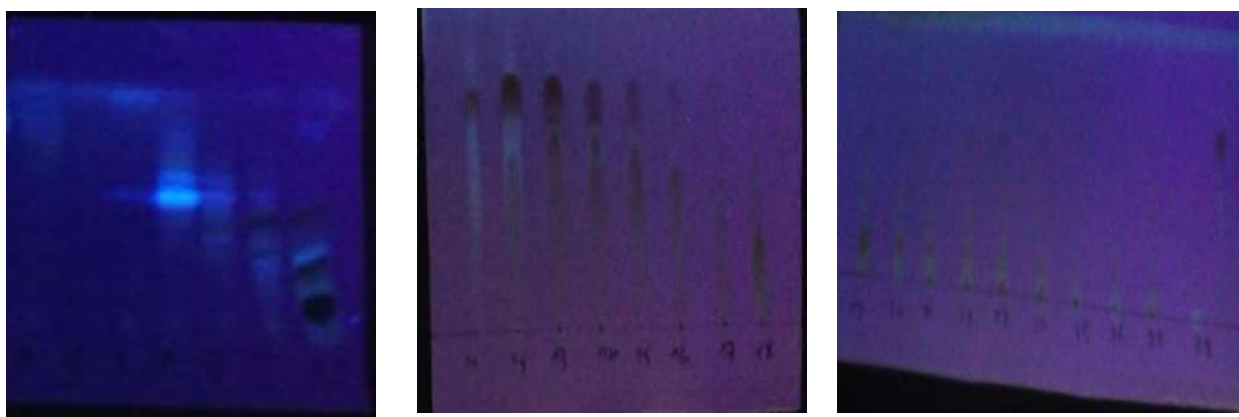
10	90	F ₁₃ F ₁₄ F ₁₅
15	85	F ₁₆ F ₁₇
20	80	F ₁₈ F ₁₉
30	70	F ₂₀ F ₂₁
40	60	F ₂₂ F ₂₃
60	40	F ₂₄ F ₂₅
100	0	F ₂₆ F ₂₇ F ₂₈

F1F28 تمثل كسور الطور المتحرك الناتجة من فصل العمود

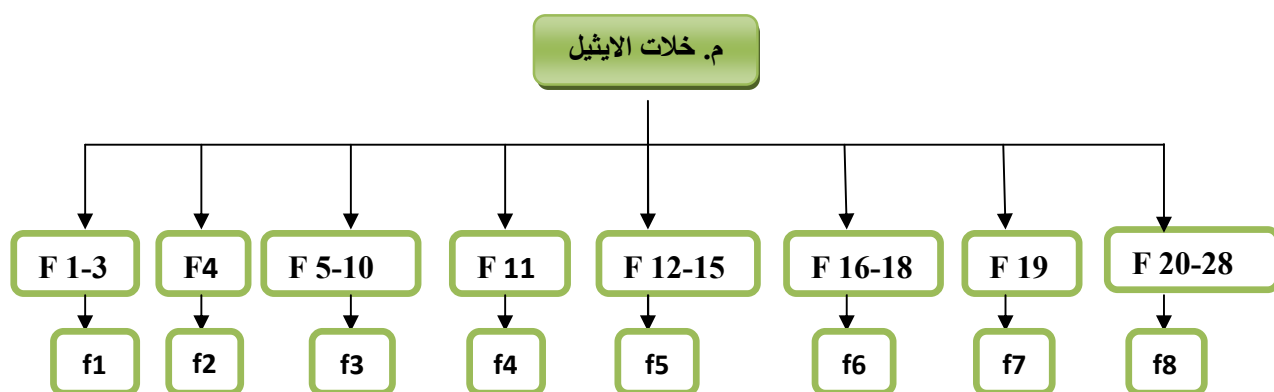
نتائج الفصل الكروماتوغرافي بواسطة العمود:

تم تجميع الكسور وفقا لأوجه التشابه بينها استنادا على مراقبتها بواسطة CCM باستخدام سليكاجال كطور ثابت و نظام

كطور متحرك أعطت النتائج الممثلة في الشكل (5-III): (CHCl₃/ MeOH)



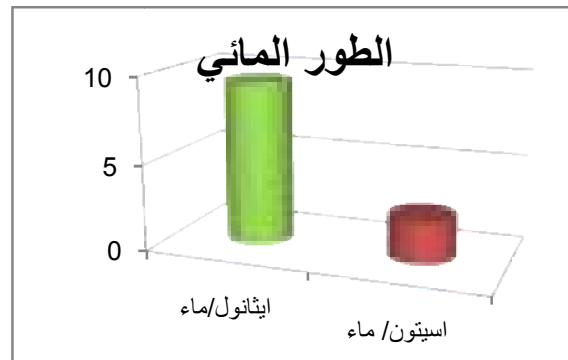
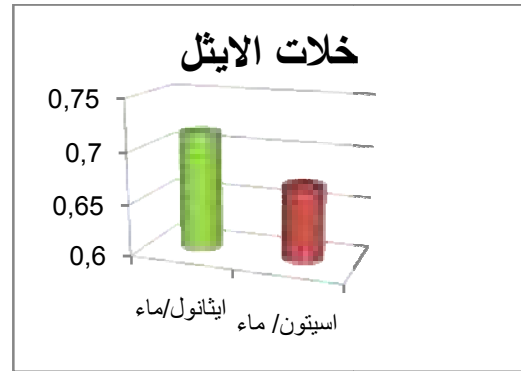
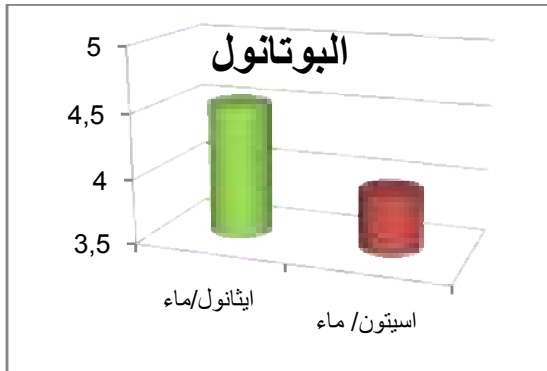
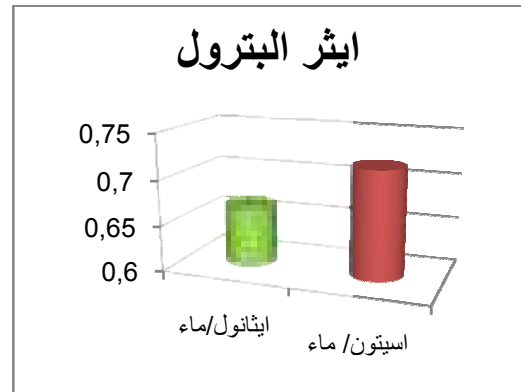
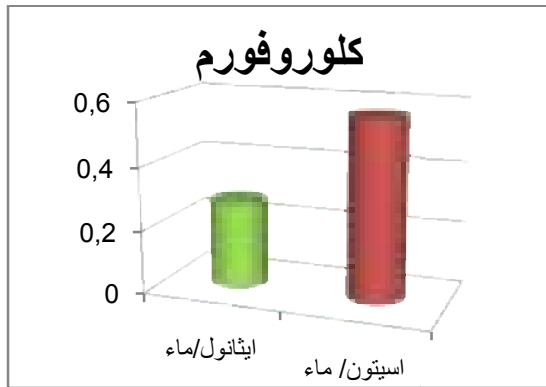
الشكل (5-III): كروماتوغرامات الكسور قبل التجميع تحت مصباح الأشعة البنفسجية (365 ن م)



الشكل (6-III): نتائج الفصل كروماتوغرافيا العمود

مناقشة النتائج

من خلال النتائج الممثلة في الجدول السابق (III-2) نلاحظ أن نتائج مردود الاستخلاص للمستخلصات ايثير البترول و مستخلص الكلوروفورم كانت أحسن بالنسبة للوسط (أسيتون - الماء)، مقارنة مع مستخلصات الوسط (ايثانول - ماء)، بينما كانت نتائج مستخلصات خلات الايثيل - البوتانول و المتبقي من الطور المائي بالنسبة للوسط (ايثانول/ ماء) كانت أعلى مقارنة بنسب مردود المستخلصات بالنسبة للوسط (أسيتون/ ماء). أما بالنسبة للمستخلصات كلوروفورم و ثنائي ايثير، ثنائي كلوروميثان كانت نتائج المردود الاستخلاص على الساخن أحسن من عملية الاستخلاص على البارد.



الشكل (III-7) أعمدة بيانية توضح مقارنة المردود % بين المستخلصات للنظامين اسيتون/ماء، ميثانول/ماء

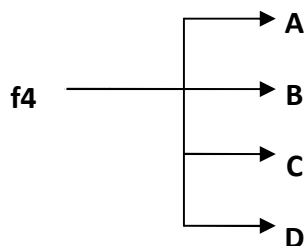
دراسة f2

تضمن هذا الكسر بقع ذات ألوان مختلفة، إلا انه تميز ببقعتين مميزتين، أحدهما ذات لون ازرق و الأخرى ذات لون ازرق مشع، فأجرينا عليه سلسلة ثانية من الاختبارات لاختيار انسب نسبة للطور المتحرك لفصلهما ب CCM فكان النظام (كلوروفورم/ ميثانول) (1/30) الأحسن لفصل مركبات هذا الكسر. تم إدخال CM. 3 مرات في نفس النظام فكانت النتيجة كما هو موضح في الشكل التالي.



الشكل رقم (III- 8) كروماتوغرام الكسر 4 تحت المصباح 365 ن.م :

تحديد الحزم الخاصة بالمركبات المراد فصلها تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية، تم الحصول على 4 مركبات اثنان منها C و C نقيين والمركبين A و D تبين أنهما يحتويان على بعض الشوائب.



دراسة f5

تم تجميع الكسور f5 (F12 – F15) وفصلها بواسطة CCM مع نظام $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ بنسب (17/3)، الحصول على مجموعتين B1 و B2 تمت عدت محاولات فصلها بواسطة CCM مع نظام $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ بنسب (17/3) الا أنها باءت بالفشل بالنسبة إلى B2 أما بالنسبة إلى B1 تحصلنا على 3 مجموعات B1_a و B1_ب و B1_ج. مررت B2، B1_a، B1_ب، B1_ج بسلسلة من عمليات الفصل بواسطة CC باستخدام تدرج القطبية للمذيب المكون من $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ بالنسب التالية : 0 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1, 23 : 1, 25 : 1, 30 : 1. **B2**: دمج الكسور 6 و 7 و 8 و 9 وفصلها عن طريق CCM بالنظام (17/3) $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ قدم فصل المركب C2، كما هو موضح في الشكل التالي.



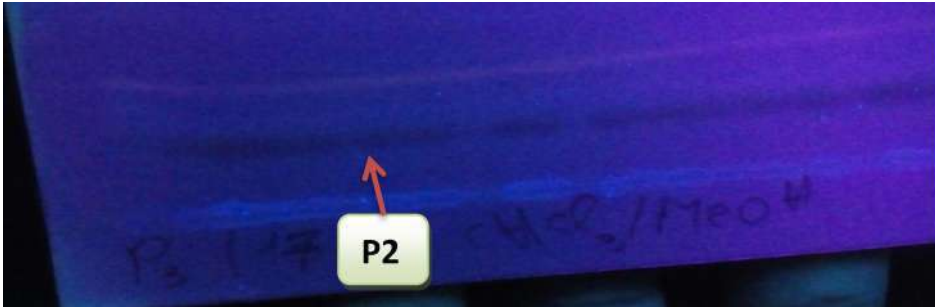
الشكل (III-9) كروماتوغرام المركب C2 المفصول من الكسر f5

B1a: تم تجميع الكسور من (12-16) ، فصل بتطبيق CCM بنظام $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ بنسبة (1-15) تم الحصول على المركب P1.



الشكل (III-10) كروماتوغرام فصل المركب P1 تحت المصباح 254 ن.م

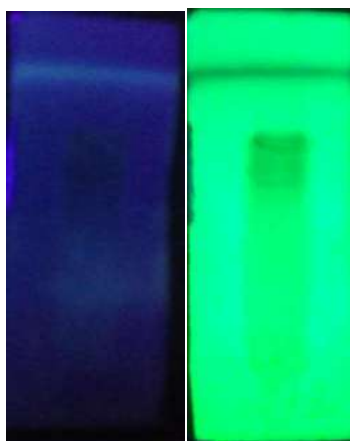
B1p: تم تجميع الكسور (7-10) و فصلها عن طريق CCM مع نظام $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (3/17) قدم فصل المركب P2.



الشكل (III-11) كروماتوغرام فصل المركب P2 تحت المصباح 365 ن.م

B1c: جمعت الكسور (6-9) التي تحتوي على مركب واحد P3. توضح كروماتوغرامات المركبات المفصولة في الشكل (III-13).

دراسة f8: تم تجميع الكسور (28 - 20) ثم قمنا بعملية الفصل بواسطة CC سليكاجال باستخدام النظام المكون من $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ بالنسب التالية: (1:25)، (1:20)، (1:18)، (1:15)، (1:12)، (1:8)، (1:6)، (1:4)، (1:2). تحصلنا على 15 كسر، تم تجميع الكسور من 1 إلى 5 ومن 6 إلى 10 ومن 11 إلى 15، محاولة فصل المجموعة (6-10) لاحتوائها على 2 أو 3 بقع.

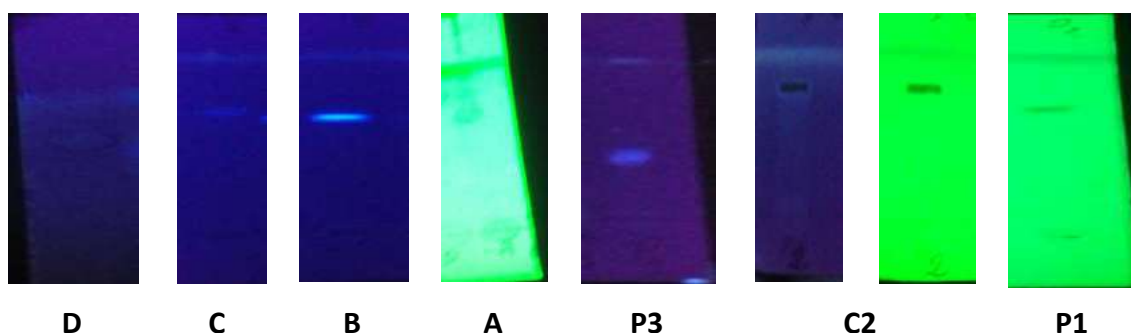


الشكل (III-12): كروماتوغرام الكسر (F6 -F10) المفصول من f8 , (30/9/10) (CHCl₃/MeOH/H₂O)

تم تلخيص بعض خصائص المركبات المفصولة في الجدول أدناه

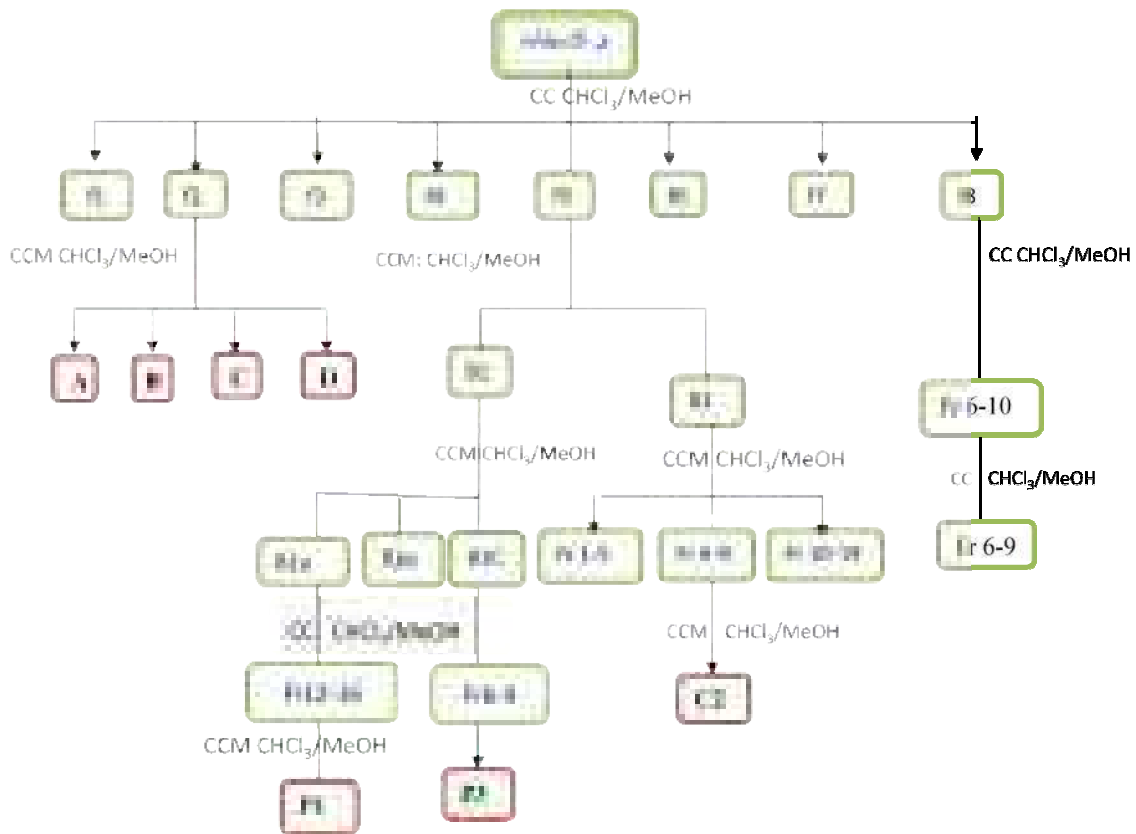
الجدول (III-5): نتائج الفصل الكروماتوغرافي بالطبقة الرقيقة لكل مركب .

ثابت الاحتباس R _f	لون البقع تحت مصباح 254 ن م	لون البقع تحت المصباح 365 ن م	المركبات
0.7	مظلم	بني	المركب P1
0.79	بني داكن	بني مسود	المركب C2
0.4	ازرق	ازرق	المركب P3
0.59	/	اصفر	المركب A
0.61	ازرق	ازرق مشع	المركب B
0.67	مظلم	ازرق	المركب C
0.78	مظلم	اصفر	المركب D



الشكل (III-13) كروماتوغرامات المركبات المفصولة

المراحل المختلفة للفصل لمستخلص خلاص الايثيل ملخصة في الشكل التالي :



الشكل (III-14) : ملخص المراحل المختلفة للفصل لمستخلص خلات الايثيل

المراجع بالعربية:

- [3]- مرزاق، ع. ر، فصل وتحديد نواتج الايض الثانوي لنبتة (Fabaceae) . Onois angusissima . لطور خلات الايثيل،مذكرة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة. 2010.
- [4]- قيثار، ر. الشطي، ص. تأثير الفعالية التضادية لبعض المستخلصات النباتية عن نمو بعض الأحياء المجهرية. قسم الصناعات الغذائية و الألبان، كلية الزراعة، جامعة البصرة(2002). ص 231.
- [7] – جواد،س. كاضم عوض، ه .جبوري ، إ. الحيدري ،ع. طرق الفصل الحديثة في التحليل الكيميائي. ، مطبعة الجامعة ، 1985.
- [9]- حامدي، ن. الدراسة الفيتوكيميائية و التقييم البيولوجي للفاقونيا لونجيسبينا نبات من الجنوب الغربي للجزائر، رسالة دكتوراه، جامعة ابي بكر بلقايد،(2015). ص 26.
- [10]- علاوي، م. مساهمة في دراسة بعض المركبات العضوية الفعالة في نبات الرمث، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة،(2003). ص 3.
- [11]- حمادة، ج. تقنيات الفصل الفيزيوكيميائية. مذكرة دكتوراه. جامعة ورقلة. (2018).
- [14]- بن مرعاش، ع. دراسة نواتج الايض الثانوي الفلافونيدي و الفعالية المضدة للأكسدة للنبتة (Convolvulus supinus Coss)، مذكرة الماجستير، جامعة منتوري قسنطينة.(2012).
- [15]-العليمات، س م . كيمياء النواتج الطبيعية (القلويدات) ، دار مجدلأوي عمان،1، 2014.
- [16]- العابد، إ. دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة للمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران. مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2009).
- [17]- ابوزيد، ش. فيسولوجيا وكيمياء القلويدات في النباتات الطبية وأهميتها الدوائية و العلاجية. دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع، القاهرة، (2005).
- [18]- العابد، إ. دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة للمستخلص القلويدي الخام لنبات الظمرانTraganeum nidatum، مذكرة ماجستير. جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2009).
- [19]- أباد نافع، ي. نوري عبد، ع. عدنان، ه. عزت، إ. دراسة المحتوى الكيميائي لأوراق الريحان Ocimum basilicum وتأثير منقوعها المائي فيعدد الخلايا المحيطة بأسناخ الغدة اللببية لإناث الجرذان، مجلة جامعة تشرين والدراسات العلمية، جانفي 2015، 37، ص 148.
- [20]- سريع الركابي، ل.- النباتات الطبية النظرية، 13. جانفي 2017.
- [21]- ع البار، م. بلبوخاري، ن. شريطي، ع. نظرة شاملة للفيتوكيمياء والفعالية البيولوجية للتربينات، حوليات جامعة بشار، 13، 2013.
- [22]- حرم بن مهدي، م. ف. فصل وتحديد منتوجات الايض الثانوي للنببتين و الفعالية ضد المكروبية Laumaea resedifolia(O.K) وLaunaea glomerta (Cass.Hook. f) ، رسالة دكتوراه. جامعة قسنطينة،(2014).

- [24]- مبارك علي، م. سعد علي، إ. جمال احمد، ع. دراسة تأثير مواعيد الزراعة ومستويات مختلفة من سماد اليوريا والمركب (NPK) على كمية ونوعية الزيوت الطيارة في عدد من النباتات الطبية والعطرية ضمن العائلة المركبة، مجلة جامعة بابل، 21/6، 2223، جانفي 2013.
- [25]- مخدومي، ن. استعمال المستخلصات المائية لنبتي *Matricaria pubscens* و *pituranthos chloranthos* كمعطرات طبيعية للجبن " امير"، ودراسة النشاطية ضد البكتيريا لزيوتها العطرية، مذكرة ماجستير. جامعة فرحات عباس سطيف، (2014).
- [26]- بوختي، ح. النباتات الطبية المتداولة في المنطقة الشمالية لولاية سطيف دراسة تشريحية لنوعين من جنس *Mentha* والنشاطية ضد البكتيريا لزيوتها الاساسية، مذكرة الماجستير. جامعة فرحات عباس بسطيف، (2010).
- [27]- دحية، م. النباتات الطبية في مناطق الجلفة، بوسعادة والمسيلة. دراسة نبات القزاح *pituranthos* انواعه، التركيب الكيميائي و النشاطية البيولوجيا للزيوت الطيارة للسيقان، رسالة دكتوراه. جامعة فرحات عباس بسطيف، (2009).
- [28]- الجبر، م. بحث وتحديد نواتج الايض الثانوي لنبات القات *Catha edulis* من العائلة (Celastraceae) ونبات البوليكاريا *pulicaria jauberti* من العائلة (Asteraceae) وتقييم الفعالية البيولوجية، مذكرة دكتوراه. جامعة منتوري قسنطينة، (2010).
- [30]- عمر، ل. دراسة بعض الخصائص البيوكيميائية لنبات الشيح (*Artemisia herba alba*Asso)، مذكرة الماجستير. جامعة فرحات عباس (2010).
- [31]- بلقاسم، ع. دراسة الزيوت الاساسية، المركبات الفينولية وفعاليتها البيولوجية في بعض الانواع التابعة للفصليتين السذبية والمركبة، مذكرة دكتوراه. جامعة العربي بن المهدي ام البواقي، (2016).
- [32]- حسن محيسن، ح. م. الفلافونيدات المضادة للميكروبات ودورها في تفاعلات النبات والحيوان، مجلة العلوم الطبيعية والصيدلانية، العدد المجلد1، ديسمبر 2017.
- [33]- العابر، س. التقييم الكيميائي والحيوي لنبات من العائلة الخيمية والبقولية. مذكرة دكتوراه. جامعة المنتوري قسنطينة (2008).
- [34]- باز، م. استخلاص، فصل وتحديد بنيات منتج الايض الثانوي عند نبات جنس *Centaurea*، *C. Sphaerocephala* L. (2006).
- [35] طلعت راجح، ر. مقداد توفيق، أ. دراسة الفلافونيدات من بذور نبات الشمر (Fennel) الذي ينمو في شمال العراق، مجلة علوم الراقدين، 3/16، 1-2، 2005.
- [36]- كنوش، س. استخلاص، فصل وتحديد بنيات منتج الايض الثانوي عند نبات جنس *Centaurea*، *C. Involucrata*، مذكرة ماجستير. جامعة منتوري قسنطينة.
- [37]- جرموني، م. النشاطية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة الخياطة *Teucrium polium*، مذكرة الماجستير. جامعة فرحات عباس، (2009).
- [38]- نصر الله، ا. حميد مجيد، و. دراسة بشرة الورقة لبعض أنواع العائلة المركبة *Asteraceae*، مجلة ابن الهيثم، العدد 29، الطبعة 1، (2016).

[39]- مخلوف، م. لايقه، س. دراسة التنوع الحيوي للفصيلة النجمية في محافظة اللاذقية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، 2011، 2011/27.

[40]- أمداح، س. التنقيب عن الجزيئات الفعالة من النبتتين الصحراويتين *Chrysanthemum fuscathum* و *Calocynthis vulgaris* ودراسة الاثر الوقائي للنظام الهيباتولوجي والهيباتولوجي لدى الجرذان المعاملة بمضادات السل، أطروحة دكتوراه. جامعة منتوري قسنطينة، (2006).

[43]- حومدي سعدية، الصيد وردة. دراسة المستخلصات العضوية لنباتة *Chrysanthemum fuscathum* وتقدير الفعالية المضادة للأكسدة. مذكرة ماستر. جامعة ورقلة. 2017.

المراجع باللاتينية:

- [1]- Johank, A., Wikinson, P. D. The Materia Medica, Ed Oxford, (1934).
- [2]- Solecki, R., Shanidal, I. V. A Neanderthal Flower burial in northern Iraq Science.190, (1975). 80- 881.
- [5]- Quezel, P., Santa, S. Nouvelle Flore de l' Algérie et des régions désertiques et Méridionales, Tome II, édition CNRS, Paris. (1963).
- [6]- Ozenda, P Flore du Sahara Septentrional et Central, Centre National de la Recherche Scientifique, Imprimerie Louis-Jean. H. A. (1958).
- [8]- Peter, Y. M., Georgi, Y. P. Furanoid diterpenes from *Teucrium polium*. Phytochemistry. 22(12), (1983). 2791-2793.
- [12]- Urone, J. G., De Pascual Teresa, J., Sanchez Marcos, I., Diez Martin, D. ent-Isolariciresinol in *Reseda suffruticosa*. Phtochemistry. 9(4), (1987), 865-70.
- [13]- Dari, a . Techniques chromatographique unversite Hassan II casablaance. Dar Elbaitha, (2015/2016)
- [23]- Bruce, A. Johan, W. Forest Products biotechnology. Taylor & Frqncis Ltd,(1998).
- [29]- Mehani, M.Segni, L. –Effet antimicrobien des huiles essentielles de la plante *Eucalyptus camadulensis* sur cert anes bactéries pathogènes, Mai 2014,6/1,84-85.
- [41]- Kennouche, S. Etude phytochimique et biologique des espece *chrysanthemum segetume* (Asteraceae) et *Limonium pruinsum* (L) chaz (plumbaginaceae) .diblome Dctorat .université constantinne. (2017).
- [42]-Hoauas, D.Cuid .F, Ben Halima .M, Ben Hamouda. H .-Feeding perturbation and toxic activity of fere *chrysanthemum* spcies crude extracts against spode ptera littoralis. journal rop protection.29.

- [44]- L.Z.Lin, J. M. Harnly, Identification of the phenolic components of *Chrysanthemum* flower (*Chrysanthemum morifolium* Ramat), Food Chemistry, V 120, 2010, p319–326
- [45]-S.Ameddah, H. Dendougui, A.Menad, R.Mekkiou, Z. Meraihi, S.Benayache, F.Benayache, Flavonoids from *Chrysanthemum fuscathum*. Chemistry of Natural Compounds, V 43(2),P 210
- [46]-U.Motohiko, A.Toshihiro, T.Harukuni, S.Hiroyukis, N.Hoyoku, Constituents of Compositae plants III. Anti tumor promoting effects and cytotoxic activity against human cancer cell lines of triterpen diols from edible *Chrysanthemum* flowers, Cancer letters, V 177, 2002, P 7-12.
- [47]- R. J.Ochocka, D.Rajzer, P.Kowalski, H.Lamparczyk, Coumarins from *Chrysanthemum segetum*, Determination of coumarins from *Chrysanthemum segetum* L. by capillary electrophoresis, Journal of Chromatography A, V 709, 1995, P197-202.
- [48]- Kh. mellouk, Étude des activités antioxydante et antimicrobienne des flavonoïdes et des fractions flavoniques de la partie aérienne de *Pituranthos chloranthus* (Guezzeh) de la région de Biskra, Doctorat, université Abou Bekr belkaid-Tlemcen, 2013, p 8
- [49]- AR Tapas, DM Sakarkar, RB Kakde, Flavonoids Nutraceuticals: A Review, Tropical Journal of Pharmaceutical Research, V 7 (3), 2008, P1089-1099
- [50]- C. D. Kay, L. Hooper, P. A. Kroon, E. B. Rimm, A. Cassi, Relative impact of flavonoid composition, dose and structure on vascular function: A systematic review of randomised controlled trials of flavonoid-rich food products, Mol. Nutr. Food Res, V 00, 2012, P 1–12

الباب الثاني
أحد تطبيقات النبتة

الفصل الأول

عموميات حول التآكل

1- عموميات حول التآكل

1-1- تمهيد:

يعتبر التآكل كظاهرة طبيعية التي تعاني منه جميع دول العالم خاصة من الناحية الاقتصادية فهو يهدد المنشأة الصناعية بالدرجة الأولى، ففي هذا الفصل سنحاول التعرف على بعض المفاهيم البسيطة لتآكل

2-1- تعريف التآكل:

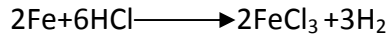
يعرف التآكل على انه تفاعل فيزيوكيميائي بين المعدن والمحيط مما يؤدي إلى تغيير في الخصائص المعدن، أو هتلف الناتج بين المادتين أو أكثر أو مكونات المادة في وجود وسط مساعد من الحرارة أو الرطوبة وهو كثيرا ما يؤدي إلى توقف أو تلف الكثير من المنشأة الصناعية. [1][2]

3-1- انواع التآكل :

يوجد ثلاث انواع مختلفة من التآكل:

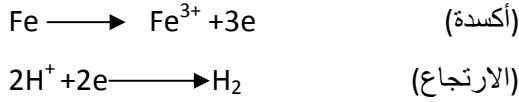
1-3-1- تآكل كيميائي:

يسمى تآكل الجاف يتم فيه المهاجمة المباشرة للمعدن من طرف الوسط المحيط به، وهو كذلك تفاعل المعدن مع عناصر اخرى مثل الاكسجين والكلور. [3]



2-3-1- تآكل الكتروليميائي:

في هذا النوع يكون نتيجة تفاعلات الكتروليميائية يشترط فيه معدن مغموس في محلول الكتروليتي بحيث تحدث أكسدة للمعدن وإرجاع للالكتروليت وفق لتفاعل النصف التالى: [3]



3-3-1- التآكل البكتيري:

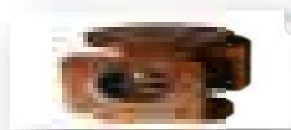
التآكل البكتيري أو التآكل الميكروبيولوجي يعرف بأنه تشوه المواد بصورة مباشرة أو غير مباشرة بفعل البكتيريا وينتج أساسا تحت سطح الأتربة والمغمور في المياه [4].

4-1- أشكال التآكل:

تصنف أشكال التآكل حسب الخواص ومواصفات التآكل ويمكن تمييز الأشكال التالية:

1-4-1- التآكل المنتظم:

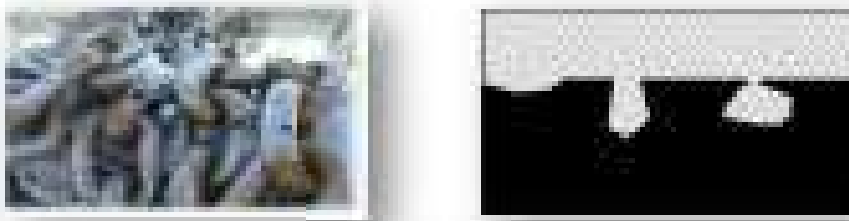
ويسمى أيضا بالتآكل العام وهو من أكثر الأنواع انتشارا وشيوعا، بحيث يكون نفس المعدل التآكل في جميع اجزاء المعدن، وكذلك تكون سرعة التآكل ثابتة في جميع نقاط السطح. [5]



شكل (1-1): التآكل المنتظم

2-4-1- التآكل موضعي (بالنقر):

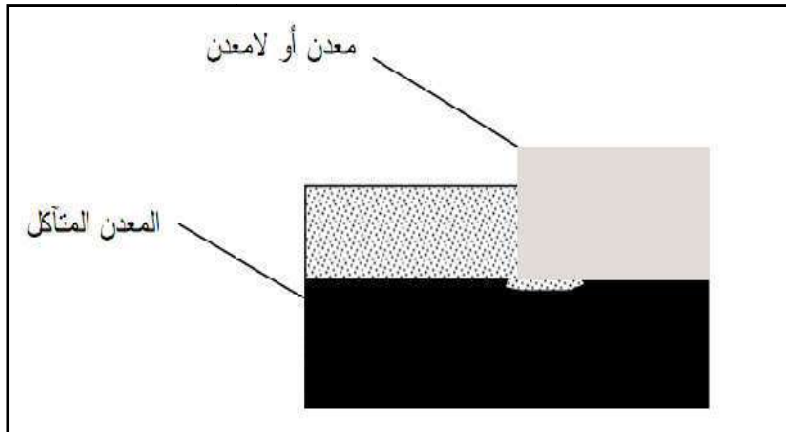
عبارة عن هجوم موضعي سريع يحدث من تكوين تجويف داخل المعدن الغير معرض للتآكل مما يؤدي إلى وصول سمك في بعض المناطق إلى الصفر، فيؤدي بدوره إلى حدوث ثقب نتيجة تعرض المعدن للأوساط الأكالة. [6]



شكل (2-1): التآكل الموضعي

3-4-1- التآكل التصدعي:

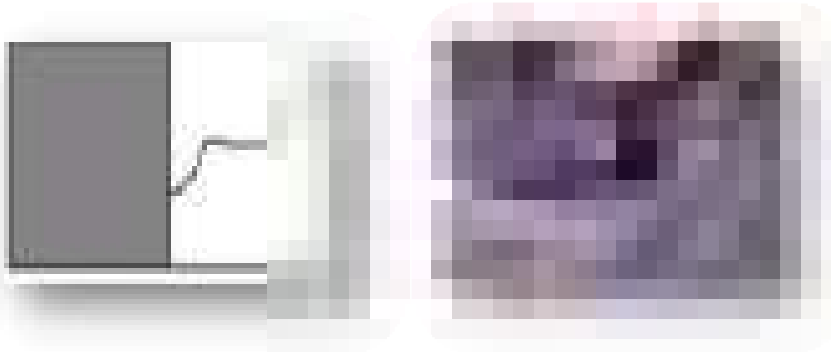
ينشأ هذا النوع من التآكل من التماس بين المعدن ومعدن اخر ومعدن مع لا معدن ويحدث بسرعة في الأوساط التي تحتوي على الكلور [7].



الشكل (3-1): التآكل التصدعي

4-4-1- التآكل الغلفاني:

يحدث هذه النوع من التآكل في وجود معدنين مختلفين في طبيعة السبيكة الواحدة مما يولد عنه فرق الجهد بينهما فيؤدي إلى تآكل المعدن. [8]



الشكل (4-1): التآكل الغلفاني

5-1-العوامل المسببة للتآكل:

1-5-1-درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة بصورة ملحوظة في تفاعلات التآكل بحيث تزيد من سرعته، كلما زادت درجة الحرارة تزيد سرعة تآكل المعدن وكذلك تقلل زيادة درجة الحرارة من ذوبانية الغازات الموجودة في الوسط [2].

2-5-1-تأثير ال PH:

تتأثر سرعة التآكل بدرجة الحموضة للمحلول، و بعض التفاعلات لا تحدث إلا بمعرفة PH وقد عرف ان تآكل المعادن يزيد عند انخفاض في قيمة درجة الحموضة [8، 9].

3-5-1-المعالجة الميكانيكية والحرارية :

يكسب المعدن من خلال هذه المعالجة خواص وصفات مثل القساوة (تسخين+تبريد) لزيادة صلابته ومتانته، لكن عند معالجته حراريا تحدث تفاعلات تغير من بنية المعدن فتؤدي إلى تسريع التآكل (حدوث تشققات في المعدن) [7].

4-5-1-تأثير سرعة حركة الوسط

تزيد معدل التآكل عندما يكون للحركة فعل ميكانيكي الذي يزيد من سرعة التآكل عند وجود ذرات وجزيئات صلبة تؤثر على حالة سطح المعدن في التآكل الجوي أو زيادة حركة المحلول (مثل تآكل في وسط معرض للهواء الجوي يتوقف على انتشار O₂ و CO₂ الذائب في الوسط) [2، 8].

6-1-الحماية من التآكل باستعمال المثبطات :

1-6-1-تعريف المثبط:

المثبط عبارة عن مادة كيميائية تضاف إلى الوسط الاكسال تقلل أو تباطيء عملية التآكل المعادن تضاف بتركيز مختلفة [10] تعطى علاقة مردود التثبيطي كالتالي:

$$R\% = \frac{(V_0 - V)}{V_0} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

V₀: سرعة التآكل في وجود المثبط / V: سرعة التآكل في غياب المثبط.

2-6-1-تصنيف المثبطات :

1-2-6-1-المثبطات الانودية (المهبطية) :

هي مركبات كيميائية تقوم بالهجوم على المناطق المهبطية(الجهة الموجبة) من المعدن وتحدث له عملية امتزاز على هاته المناطق المتآكلة

2-2-6-1-المثبطات الكاتودية (المصعدية) :

عبارة عن مركبات التي تغطي المناطق المصعدية في المعدن (المناطق المتآكلة) بحيث تتحد مع شوارد الحديد الثنائي (Fe²⁺) لتشكل طبقة واقية لحماية المنطقة المتآكلة وهذه المثبطات تركز على تأخير التفاعل الكاتودي [8، 11].

7-1- طرق دراسة سرعة التآكل :

1-7-1-الطريقة الوزنية :

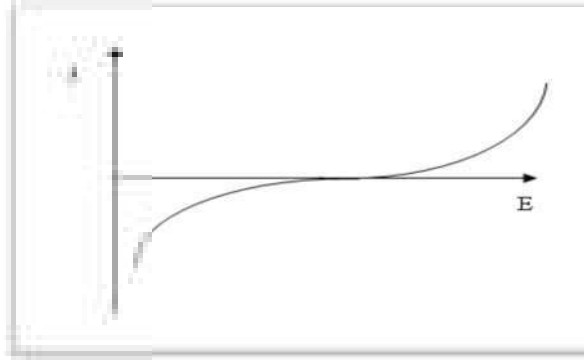
تعد طريقة فقدان الوزن أكثر الطرق وهي الأولى لقياس أو لتحديد معدل التآكل الداخلي للأنايب [11]. وكما سنتعرف عليها أكثر في الجزء التطبيقي أو التجريبي

2-7-1- الطرق الالكتروكيميائية :

1-2-7-1- منحنى الاستقطاب :

إن سرعة تفاعل الالكترود تتعلق بالكمون ،وهي تتغير خطيا مع كثافة التيار حسب قانون فراداي ويعبر عن منحنى الاستقطاب ب $i=f(E)$

يتم رسم منحنى الاستقطاب باستخدام جهاز potentiostat عن طريق تطبيق شدة التيار بين قطب العمل (المعدن) وقطب المرجع (البلاتين) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [12،13].



الشكل(5-1):منحنى الاستقطاب $i=f(E)$

منحنى تافال:

تمكن العالم تافال من رسم العلاقة بيانية بين فرق الجهد ولوغاريتم كثافة التيار.

من علاقة Butler Volmer

$$i=i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta a}\right)-i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta c}\right) \dots\dots\dots(2)$$

مجال الانودي لمنحنى تافال

$$\text{حيث } \eta / \beta a >$$

$$I=ia=i_0 \exp((\eta / \beta a)) \dots\dots\dots(3)$$

ندخل لوغاريتم

$$\eta =-\beta a \ln i_0 + \beta a \ln i \dots\dots\dots(4)$$

بإدخال اللوغاريتم العشري وبتعريف ثوابت تافال ومعادلة تافال

$$\eta =a\alpha + b\alpha \log i \dots\dots\dots(5)$$

$$a\alpha = -2.303\beta a \log i \dots\dots\dots(6)$$

$$b\alpha =2.303\beta a \dots\dots\dots(7)$$

مجال الكاتودي لمنحنى تافال

$$\text{حيث } \eta / \beta c < -1$$

$$I=i_c=-i_0 \exp (-\eta / \beta a) \dots\dots\dots(8)$$

ادخال لوغاريتم

$$\eta = \beta c \ln i_0 - \beta a \ln |i| \dots\dots\dots(9)$$

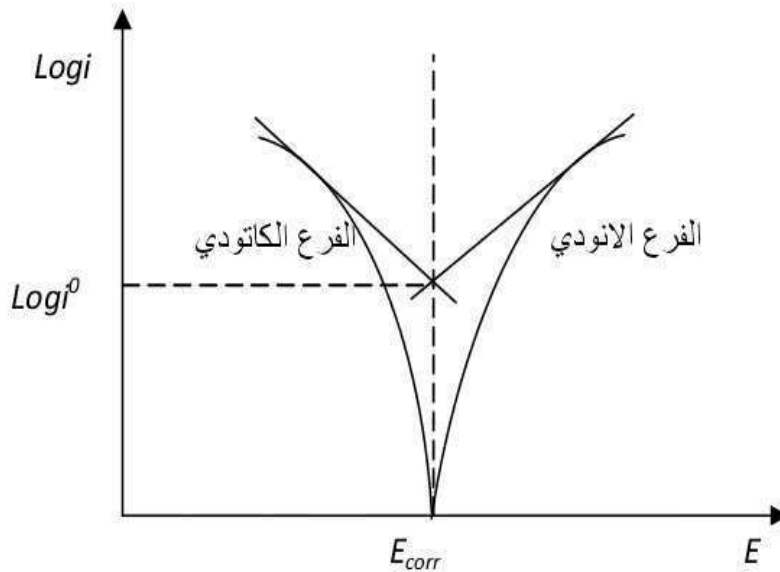
بإدخال لو غاريتم العشري نتحصل على ثوابت تافال ومعادلته

$$\eta = ac + bc \log |i| \dots\dots\dots(10)$$

$$ac = 2.303 \beta c \log i_0 \dots\dots\dots(11)$$

$$bc = -2.303 \beta c \dots\dots\dots(12)$$

تقاطع استقامة الفرعين الانودي والكاتودي لمعادلتي تافال يعطي (log i) الموافقة لكمون التآكل E_{corr} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل.



الشكل (6-1): منحنى تافال

1-2-7-2- الممانعة الالكتروكيميائية:

مطيافية الممانعة هي واحدة من الطرق الالكترونية الأكثر استعمالاً لدراسة التآكل، وتتمثل في قياس المسرى لتغير الجيبي في كموونه وذلك بالتغيير في قيمة التواتر (F) الذي يعطى بالعلاقة التالية : [14]

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots\dots\dots(13)$$

$|\Delta E|$: سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv

هذا التغيير تحدثه على كموون المسرى الابتدائي E_i سواء كان مصعداً أو مهبطاً في خلية تحليل كهربائي أو في بيل كهربائي استجابة المسرى للتغيير في الكموون تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \varphi) \dots\dots\dots(14)$$

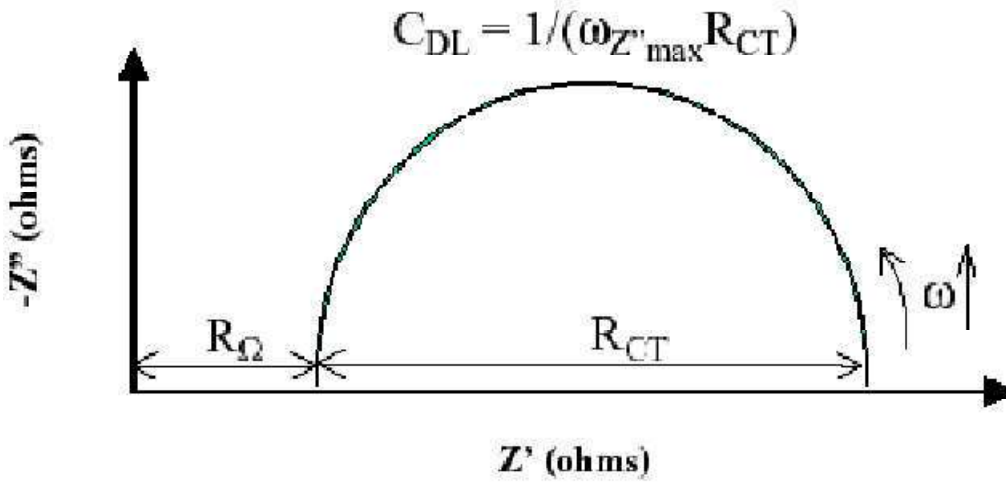
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة الممانعة Z تعطى بالعلاقة التالية:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(15)$$

بتغيير قيم التواتر بواسطة مولد الاشارات نحصل في كل مرة على قيم للممانعة Z التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im}

$$Z = Z_{Re} + Z_{im} \dots\dots\dots (16)$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها نرسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Diagramme de Nyquist)



الشكل (1-7): منحنى نيكويست

الفصل الثاني

دراسة التآكل والتشبيط لل فولاذ

الكربوني XC70

تم انجاز هذا العمل التطبيقي في مخبر الكيمياء بكلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة و مخبر الكيمياء العامة والتحليلية بجامعة قاصدي مرباح ورقلة ومخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح .

تمهيد :

من بين أكثر المواد المعدنية المستعملة في المنشأة الصناعية خاصة في النفط والغاز نجد الفولاذ الكربوني لما له من أهمية كبيرة وهذا بسبب خصائصه وتكلفته المنخفضة مقارنة بالسبائك الأخرى إلا انه يحدث تلف في هذه المنشأة بسبب التآكل الناتج من الوسط أو المحيط ومن بين الطرق المستعملة للحماية استعملت مثبطات كيميائية معدنية أو عضوية من بينها المستخلصات الحمضية أو المائية لكي تقلل من معدل التآكل.

وفي هذه الدراسة تم استخدام مستخلص النبتة *Chrysanthemumfuxathum* كمثبط للتآكل للعينه المدروسة XC70 حيث استخدمنا لدراسة التآكل والقدرة التثبيطية ثلاثة طرق:

الطريقة الكيميائية تتمثل في فقدان الوزن (الضياع في الكتلة) والتي توافق في الميدان الصناعي الضياع أو فقدان في السمك بالمليمتر في السنة

والطريقتين الالكتروكيميائيتين: منحنيات الاستقطاب (منحنيات تافال) ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية.

II-1-1- الطرق والأدوات والمواد التجريبية:

II-1-1- الطريقة الكيميائية (الكلاسيكية):

❖ مبدأ الطريقة:

تعتمد هذه الطريقة على اخذ الأبعاد للعينه المدروسة (XC70) ووزنها قبل وبعد غمرها في المحلول (الوسط الأكال) ثم يتم استعمال أوراق زجاجية مختلفة للصقل. [15]

وتم استعمال فولاذ على شكل متوازي المستطيلات في طريقة فقدان الكتلة.

II-1-2- الأدوات والمواد :

الأجهزة والأدوات المستعملة:

الأدوات المخبرية المستعملة في هذه الطريقة موضحة في الجدول التالي:

الجدول (II-1): الأدوات المستعملة في تجارب فقدان الوزن.

الشركة	الارتياب	مجال المسح	النوع	الاجهزة
TRADE Raypa	10 c	0-200 c	R-Espinar,SL	جهاز التسخين (BAINMARI)
PRESI	50	0-400	MECAPOL P 255 U	جهاز الصقل
				الادوات
PI			FA2004B	الميزان
INCCO	0.01	0-15mm	Digital caliper	قدم قنوية
MANGOUSTE	/	2000·1500·1200·1000	FLEX BACK	أوراق زجاجية

STEINER		250ml	BOROSIL3.3	حوجلة عيارية 250مل
DIN	±0.4	1000ml	FORTUNE	حوجلة عيارية 1000مل
STEINER	±0.2	100ml	BOROSIL3.3	حوجلة عيارية 100مل
STEINER	0.5	5	BOROSIL3.3	ماصة 5مل
STEINER	1	10	BOROSIL3.3	ماصة 10مل

❖ المواد المستعملة :

الجدول (2-II): يمثل المواد التي استعملت لدراسة تآكل الفولاذ الكربوني

النقاوة	الكثافة	الشركة	المواد
37%	1.19 kg	MERCK	حمض هيدروكلوريك (HCl)
99.5%	0.79 kg	Scharlau BASIC	الاسيتون (C ₃ H ₆ O)

3-2-II-الفولاذ المستعمل: العينة المستخدمة من الفولاذ هي XC70 تحتوي على التركيبة التالية:

الجدول (3-II): التركيب الكيميائي للفولاذ الكربوني XC70

Element	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Value*10 ³⁻	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

4-1-II-تحضير محلول حمض كلور الهيدروجين (الوسط الأكال والمستخدم في تحضير مستخلص المثبط) :

وهو عبارة عن محلول لحمض الكلور HCl (1M)، تم تحضيره انطلاقاً من الحمض المركز :

$$p = 37\%, d = 1.19 \text{ g/cm}^3, M = 36.46 \text{ g/mol}$$

$$C_1 = \frac{10 \times d \times p}{M} \dots \dots \dots (17) \quad C_1 = \frac{10 \times 1.19 \times 37}{46.46}$$

$$= 12.072 \text{ mol/ml}$$

لتحضير 1 لتر من حمض HCl (1M) نأخذ الحجم اللازم من الحمض المركز حسب قانون التمديد:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \dots \dots \dots (18) \quad ; \quad V_1 = C_2 V_2 / C_1 \dots \dots \dots (19)$$

$$V_1 = (1 \times 1000) / 12.072 = 82.83 \text{ ml}$$

5-1-1-II-تحضير المستخلص:

نزن 50 غ من المسحوق النباتي في ميزان حساس، ثم نتقع في 500 مل من محلول HCl (1M) لمدة 24 ساعة لمدة ثلاث أيام ونقوم بترشيح الراشح المتحصل عليه، ونحضر منه محاليل الدراسة حسب التركيز المطلوب



الشكل(8-II):مخطط تجريبي لتحضير المستخلص

6-1-1-II-دراسة الطرق التجريبية:

1-6-1-II-طريقة فقدان الوزن:

قبل البدء في العمل التجريبي لابد من إتباع الخطوات التالية:

2-6-1-II-تحضير العينة:

أجريت التجارب على عينات من الفولاذ XC70، تصقل هذه العينة ميكانيكياً ويدياً تحت تدفق الماء لتجنب الحرارة باستعمال أوراق زجاجية كاشطة ذات الأرقام 1000,1200,1500,2000 [15].



الشكل(9-II):طريقة الصقل يدوي الشكل (10-II):طريقة الصقل الميكانيكي

❖ طريقة القياس:

تعد طريقة فقدان الوزن اختبار الأول لقياس أو لتحديد معدل التآكل، وهي أكثر طرق شيوعاً وتتخلص الطريقة في اخذ الأبعاد الثلاثة للعينة المدروسة ووزنها قبل غمسها في المحلول (بدون وجود مثبط)، ثم غمس العينة في 100 مل من الوسط الأكال، مع ربطها بالخيط وبعد مدة زمنية معينة يتم إخراج العينة من الوسط ويتم غسلها بالماء العادي والمقطر والاسيتون لإزالة الأكاسيد المتشكلة وتوزن العينة من جديد ويتم حساب التغير في الكتلة، كما هو موضح في الصورة التالية:



الشكل(11-II):التركيب التجريبي لطريقة فقدان الوزن

يتم حساب سرعة التآكل وفق القانون التالي:

$$V_{corr} = \Delta m / St \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta m = m - m_1 \dots\dots\dots (21)$$

$$S = (LD + LH + DH) \dots\dots\dots (22)$$

وتعطي علاقة حساب المردود كالتالي:

$$R\% = \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) * 100 \dots\dots\dots (23)$$

$$\theta = \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) \dots\dots\dots (24)$$

حيث:

V_{corr} : سرعة التآكل / S : المساحة الفولاذ / Δm : التغير في الكتلة / t : زمن الغمر

L : طول / D : العرض / H : الارتفاع

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط / V : سرعة التآكل في وجود المثبط

θ نسبة تغطية السطح.

ويتم التحويل من ($g/cm^2 \cdot min$) إلى (mm/an) بالعلاقة التالية:

$$V (mm/an) = 667513.335 (V (g/cm^2 \cdot min))$$

7-1-II- ايزوتارم الادمصاص:

ايزوتارم الامتزاز هو العلاقة بين كمية المادة الممتزة في المواقع النشطة وكمية المادة في الطور الغازي والسائل المتصل

بالسطح عند درجة حرارة معينة

وفي هذا العمل تم اختيار ايزوتارم Frumkin Langmuir Temkin الذي يعطى بالعلاقات التالية [17]:

ايزوتارم لانغمير Langmuir

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = kc \dots\dots\dots (25)$$

وتبسيط المعادلة الرياضية نجد:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{k} + c \dots\dots\dots (26)$$

ايزوتارم تمكين Temkin

$$\log\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log k - g \cdot \theta \dots\dots\dots (27)$$

ايزوتارم فرمكين Frumkin

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{(-g\theta)} = KC \dots\dots\dots (28)$$

حيث: k ثابت الامتزاز / θ الجزء المغطى من سطح فولاذ / C تركيز المادة الممتزة

II-2- الطريقة الالكتروكيميائية:

وهي غمر المعدن المراد دراسته في محلول مائي مثل حمض الكبريتيك (H_2SO_4) أو حمض الهيدروكلوريك (HCl)، وتستهلك لازالة الطبقات المتآكلة في المعدن [18]

❖ الأجهزة المستخدمة في طريقة الالكتروكيميائية:

الجدول (II-4): الأدوات التي استعملت في تجربة فقدان الكتلة

الشركة	الأدوات
Radiometranalytical	جهاز Galvanostat-potentionstat من نوع PGZ 301 متصل بحاسوب مزود ببرنامج (4) Voltmaster
	الكتروود العمل عبارة عن قطعة اسطوانية مساحتها $1cm^2$ من الفولاذ XC70
	الكتروود المرجع من الكالومال موجود في محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl)
	الكتروود المساعد من البلاتين وهو مسؤول عن غلق الدارة
	العينة اسطوانية الشكل
	أوراق زجاجية 2000، 1500، 1200، 1000

II-2-1- منحنيات الاستقطاب:

نصقل سطح العينة الدائرية XC70 الاسطوانية بأوراق الكشط مثل طريقة فقدان في الكتلة ويتم تركيب الأدوات المستعملة ونحضر المحلول (1M) HCl المثبط بتركيز مختلفة

وتم اختيار سرعة المسح لرسم منحنى الاستقطاب لتوضيح الانتقال الكاثودي والانودي، حيث سرعة المسح (30 ميلي فولت في الدقيقة) والمجال [120. -120]، ثم نقوم بملء الخلية بمحلول الوسط الأكال ثم نضغط على الزر لانطلاق التجربة فيبدأ الجهاز برسم منحنى $i=f(t)$ ثم منحنى $i=f(E)$ من هذا الأخير نتحصل على منحنى تافال $\log(i) = f(E)$ [5].

I-2-2- المطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

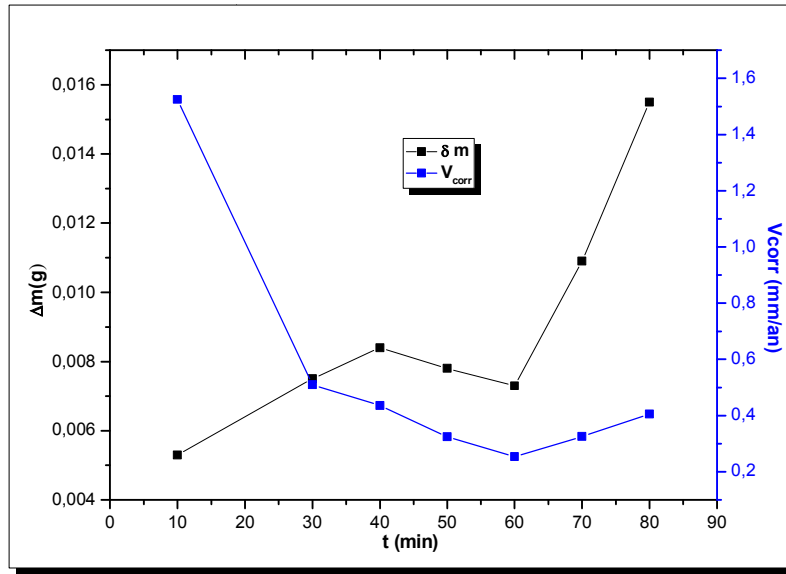
نصقل السطح الدائري للفولاذ الكربوني الاسطواني بأوراق الكشط كما في طريقة ضياع في الكتلة نركب الادوات مثل تركيب المستعمل في رسم منحنيات تافال ونسكب المحلول في الخلية، ومدة الغمر كانت 30 دقيقة ثم ندخل الشروط في جهاز Voltmaster 4 لرسم منحنى $E=f(E)$ ثم منحنى نيكويست $-Z_{im}=f(Z_{Re})$

مناقشة النتائج

الطريقة الكيميائية (طريقة فقدان الكتلة):

- دراسة تأثير الزمن على سرعة تآكل الفولاذ XC70 في الوسط HCl(1M):

لتحديد زمن الغمر قمنا بعدة تجارب من خلال تغيير عدة أزمنة مختلفة بدءا من 10 دقائق إلى 80 دقيقة من الغمر عند 25°C، كما هو موضح في الشكل (12-II):



الشكل (12-II): منحنى يمثل تغيرات الكتلة وسرعة بدلالة الزمن في غياب المثبط.

مناقشة:

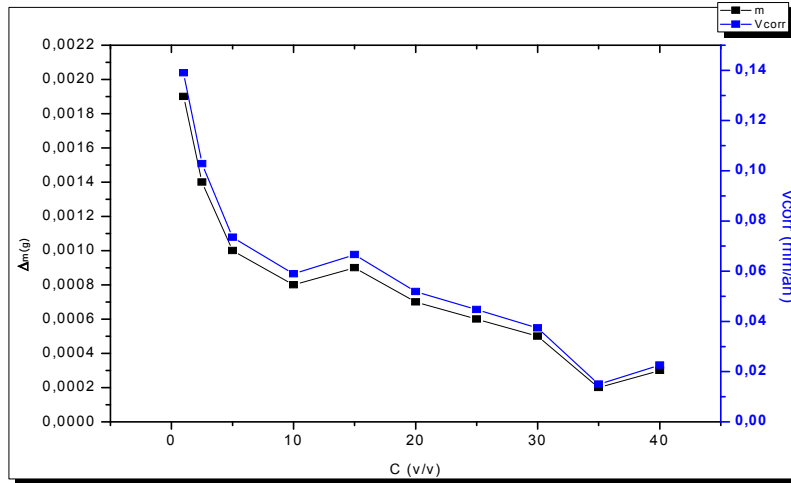
من خلال نتائج المنحنى في الشكل (12-II) نلاحظ إن قيم تغير الكتلة تزداد إلا إن تثبت عند 40 دقيقة مقارنة بسرعة فهي تنخفض كلما زاد الزمن ثم تزداد إلا إن ترجع لتثبت عند 40 دقيقة بسرعة تآكل قدرت بـ $1.58 \cdot 10^{-5}$ الوحدة

دراسة تأثير المستخلص على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ XC70 في الوسط HCl(1M):

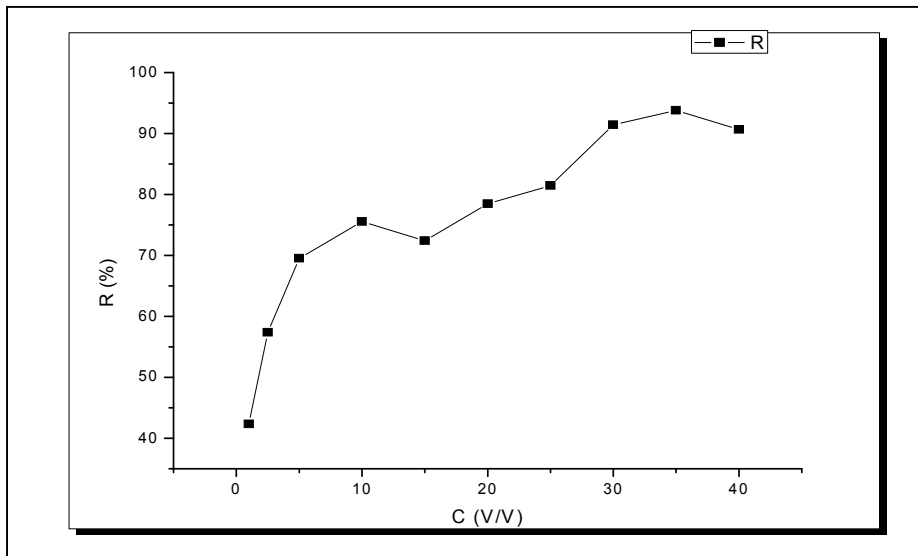
بعد تحضير المحاليل بتركيزات مختلفة من المثبط (مستخلص) تكرر نفس الخطوات العملية السابقة بتطبيق زمن الغمر 40 دقيقة

ومن خلال القيم المقاسة والمحسوبة باستخدام العلاقات النظرية في جزء المواد والطرق والمسجلة تم رسم المنحنى $V=f(C)$

و $R_v=f(C)$



الشكل (II-13) : منحنى تغير الكتلة والسرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط



الشكل (II-14) : منحنى الفاعلية التثبيطية بدلالة التراكيز

مناقشة النتائج:

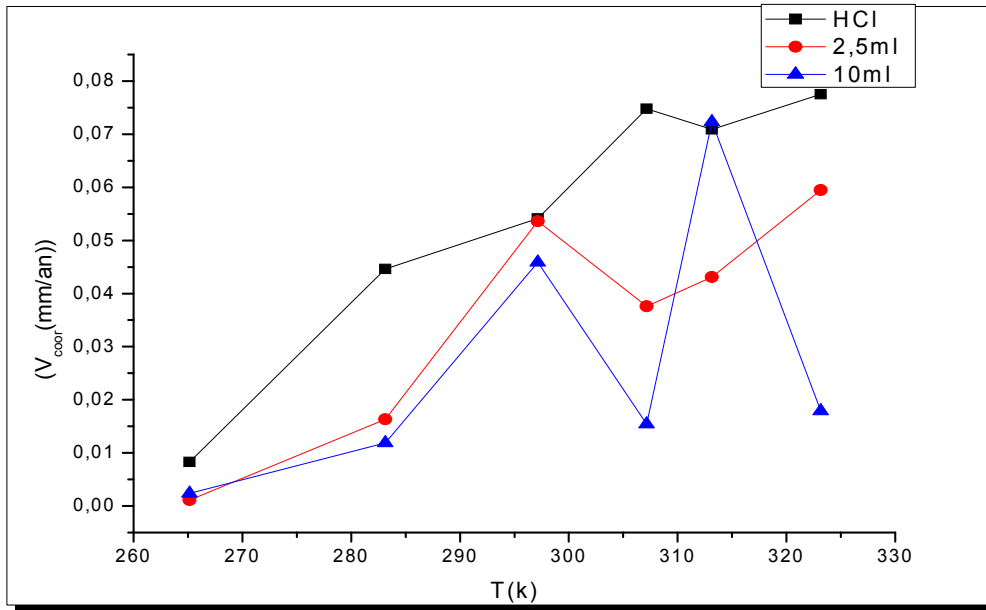
من خلال المنحنيين في الشكلين (13-II)، (14-II) نجد أن منحني التغير في الكتلة والسرعة منطبقين حيث نلاحظ إن قيمة السرعة كانت كبيرة قبل اضافة المثبط بقيمة $0.0389(\text{mm/an})$ ، وكانت اكبر قيمة لسرعة تآكل بقيمة $0.0166(\text{mm/an})$ عند تركيز $2.5\%(v/v)$ بنسبة تغطية لسطح (0.5739) بنسبة تثبيط (57.3858) %، وبلغت سرعة التآكل أدنى قيمة $0.0024(\text{mm/an})$ ونسبة تثبيط 93.7783 % بنسبة تغطية اكبر قيمتها 0.9378 عند التركيز $35\%(v/v)$

أي توجد علاقة طردية بين التركيز وفعالية التثبيط بحيث كلما زاد التركيز زادت فاعلية التثبيط وكلما نقصت قيمة سرعة التآكل تزداد فاعلية التثبيط.

نفس ارتفاع فاعلية المثبط بزيادة التركيز إلى أن المثبط قد امتز على سطح المعدن مما يؤدي إلى تشكيل طبقة واقية (لحماية المعدن من التآكل)

دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط:

من خلال دراسة تأثير تركيز المستخلص على تثبيط تم استنتاج تركيز الاحسن تثبيط واقل تركيز ليعطي المردود الاقتصادي، وتمت دراستهما تحت تأثير درجة الحرارة على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ الكربون:



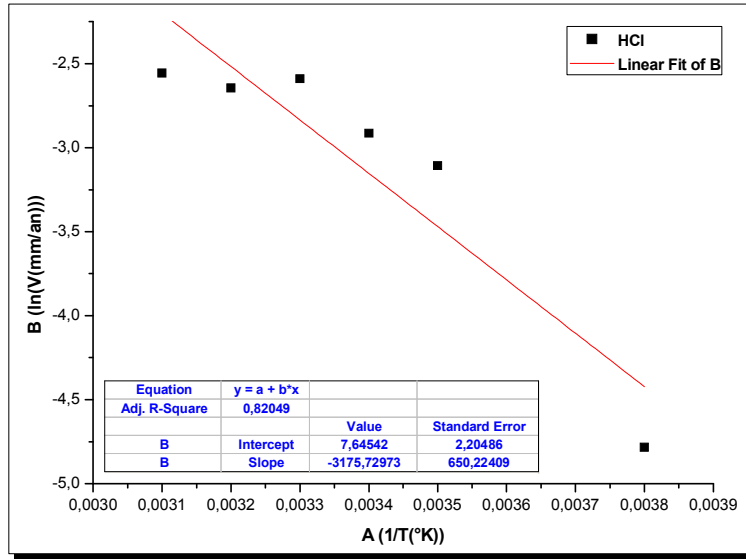
الشكل (15-II): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة

مناقشة النتائج:

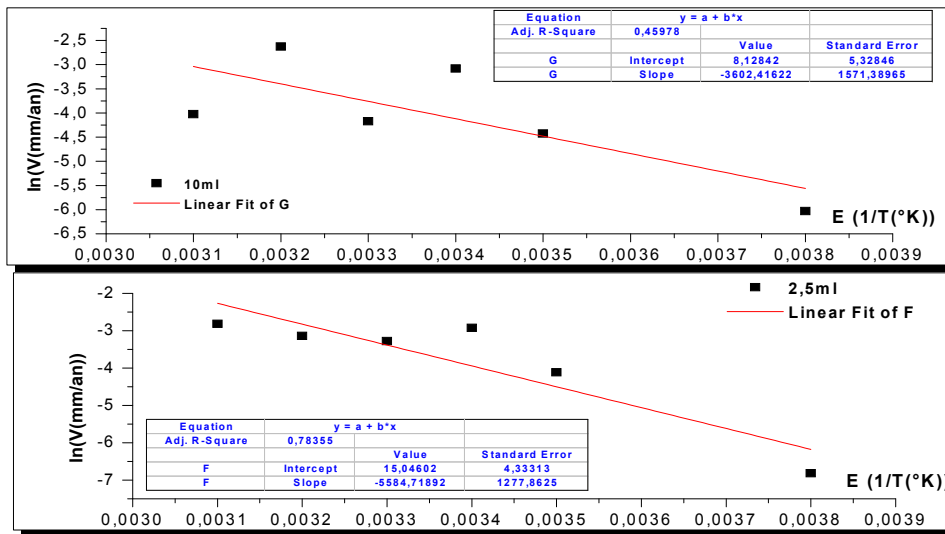
نلاحظ أن سرعة التآكل في غياب المثبط كانت كل القيم مرتفعة مقارنة بسرعة التآكل في وجود المثبط (تركيزين المدروسين) ، و كانت سرعة متذبذبة حيث بلغت اكبر قيمة $0.0595(\text{mm/an})$ عند تركيز $2.5\%(v/v)$ ودرجة حرارة 323.15 كلفن وأدنى قيمة لسرعة التآكل $0.0011(\text{mm/an})$ بدرجة حرارة 265.15 كلفن بينما عند التركيز

10% بلغت أكبر قيمة لها $0.0723(\text{mm}/\text{an})$ بدرجة حرارة 313.15 كلفن وأدنى سرعة تآكل $0.0024(\text{mm}/\text{an})$ عند درجة حرارة الدنيا 265.15 كلفن عند تثبيت التراكيز وتغيير درجة الحرارة نلاحظ أن درجة الحرارة تتناسب طردياً مع سرعة التآكل كما هو موضح في منحنى شكل (15-II)

- المعاملات الحرارية والحركية لعملية التشبيط
- تعيين معاملات الحرارة:



الشكل (16-II): منحنى $\ln V$ بدلالة $1/T$ في غياب المثبت



الشكل (17-II): منحنى $\ln V$ بدلالة $1/T$ لتراكيز في وجود المثبت

ومن هذه المنحنيات في الشكل (16-II) في النتائج في الجداول الجدول (7-II) والمعادلات الخطية (29) و(30) يمكن استنتاج المعاملات الحرارية للتشبيط

$$\ln\left(\frac{V}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (29)$$

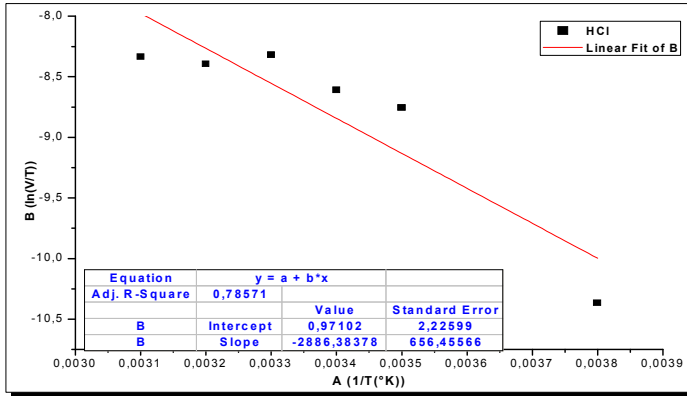
حيث ΔH^* انتالبية التنشيط / ΔS^* الانتروبية التنشيط / $N=6.022*10^{23}$ عدد افوغادرو / $h=6.626*10^{-34}$

تعيين المعاملات الحركية :

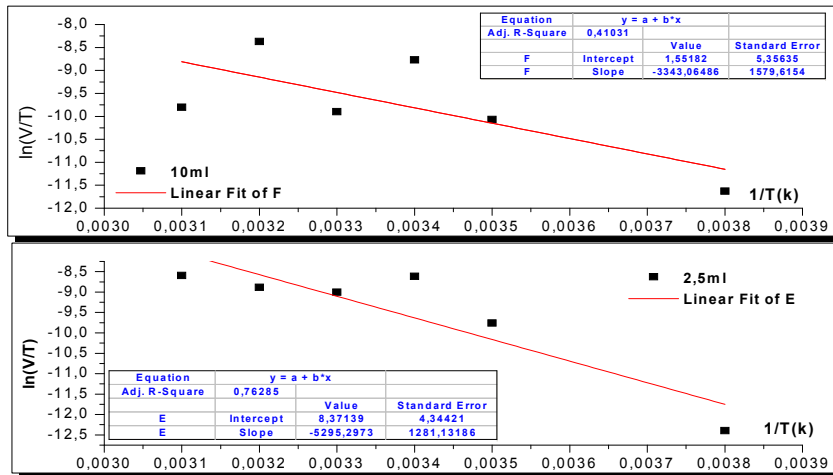
من خلال المنحنيات في الشكلين (17-II) و(18-II) الخطية (29) و(30) تم استنباط طاقة التنشيط لتآكل الفولاذ الكربوني لحمض الكلور (1M) في وجود وغياب المثبط (مستخلص النبتة) من علاقة ارينوس (Arrhenius) الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية [19] :

$$\ln V = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

حيث: A معامل ارينوس / E_a طاقة التنشيط / R ثابت الغازات المثالية



الشكل (18-II) : منحني ارينوس في غياب المثبط



الشكل (II-19) : منحنى ارينوس في وجود المثبط

الجدول (II-5) : المعاملات الحركية والحرارية في غياب وجود المثبط

C (ml)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^* (KJ.mol ⁻¹)					
				T (K)					
				265,15	283,15	297,15	307,15	313,15	323,15
0	26401, 107	23997, 39	-189,467	74234,5 65	77644, 971	80297, 509	82192, 179	83328, 981	85223, 651
2.5	46431, 345	44024, 293	-127,941	77947,8 49	80250, 787	82041, 961	83321, 371	84089, 017	85368, 427
10	29950, 487	27793, 702	-184,638	76750,4 68	80073, 952	82658, 884	84505, 264	85613, 092	87459, 472

مناقشة النتائج:

نلاحظ أن زيادة في درجة الحرارة في وجود المثبط تقلل من سرعة التآكل مقارنة بسرعة التآكل في غياب المثبط حيث أن سرعة التآكل في غياب المثبط متزايدة كلما زادت سرعة التآكل، و سرعة التآكل عند التركيز **2.5%(vv)** متناقصة كلما زادت درجة الحرارة مع تناقص في كفاءة التثبيت التي سجلت أكبر مردود بنسبة 86.905% وأدنى قيمة لها 23.166 عند درجة حرارة **323.15(k)**، أما عند تركيز **10%(vv)** فسرعة التآكل كانت متذبذبة إذا سجلت أكبر قيمة لها **0.0723 (mm/an)** بكفاءة تثبيط 79.467% عن درجة حرارة **307.5(k)** وأدنى قيمة لها عن قيمة **0.0024(mm/an)** بكفاءة تثبيط أقل 15.285% عند درجة حرارة **283.15(k)** .
ومن هذه النتائج نستنتج إن سرعة التآكل عند التركيز **2.5%(vv)** أعطى أكبر كفاءة تثبيط (86.905%) من سرعة التآكل عند التركيز **10%(vv)** بنسبة التثبيت (71.424%)

ومن جدول (5-II) وتعيين المعاملات الحرارية والحركية نلاحظ إن قيم ΔG^* متزايدة كلما زادت درجة الحرارة في كل التراكيز ولدينا كذلك ΔS^* متناقصة بالسالب كلما زاد التركيز، أما طاقة التنشيط إذا كانت $E_a > 80 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ التآكل كيميائي إذا نستنتج إن التآكل في هذه الحالة هو تآكل كيميائي

دراسة الامتزاز Langmuir· Temkin· fromkin

مناقشة النتائج:

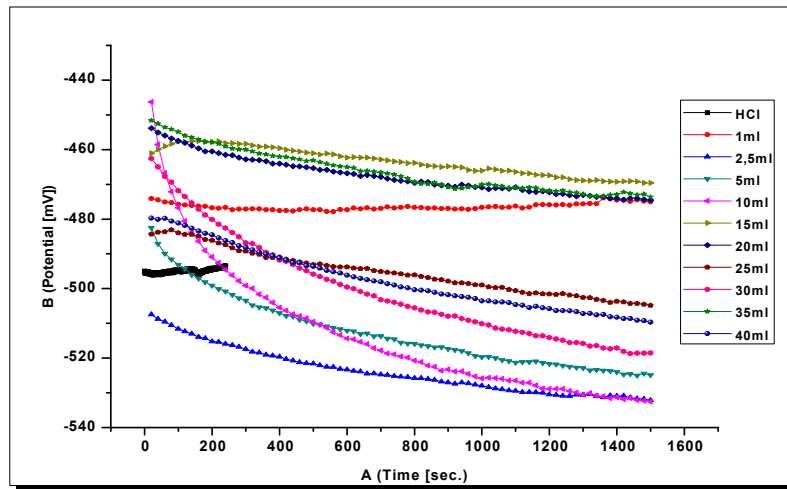
بالنسبة لايزوتارم لانغمير نلاحظ ارتباط خطي للمستخلص وهو 0.9885 يدل على انه وقع امتزاز للمستخلص على سطح المعدن، وتشكلت طبقة واقية من هذا الامتزاز حيث كانت قيمة الميل بالتقريب واحد (1.108) أما في امتزاز التمكن فكان الارتباط الخطي للمستخلص هو 0.8343 يدل على انه وقع امتزاز للمستخلص على سطح الفولاذ الكربوني وقيمة الميل كانت بالسالب (-0.029) وفي امتزاز فرمكين كان الارتباط الخطي ضعيف 0.4067 للمستخلص وقيمة الميل (-0.012) وهذا دليل على أن الامتزاز الذي حدث لا يخضع لهذا النوع.

وبالمقارنة مع الدراسات السابقة حيث قامت الطالبتين خمقاني وغطاس بدراسة نفس المعدن XC70 والوسط HCl(1M) وأما المستخلص النبتة الحميض (*Rumex versicarius*)، وأعطت أعلى نسبة تثبيط قيمتها 95.81% عند تركيز 12.5مل بينما تجربتنا أحسن نسبة تثبيط 93.78% عند التركيز 35مل وايزوتارم الامتزاز الواقع نفسه وهو ايزوتارم لانغمير وايزوتارم التمكن [15]

الطريقة الالكتروكيميائية:

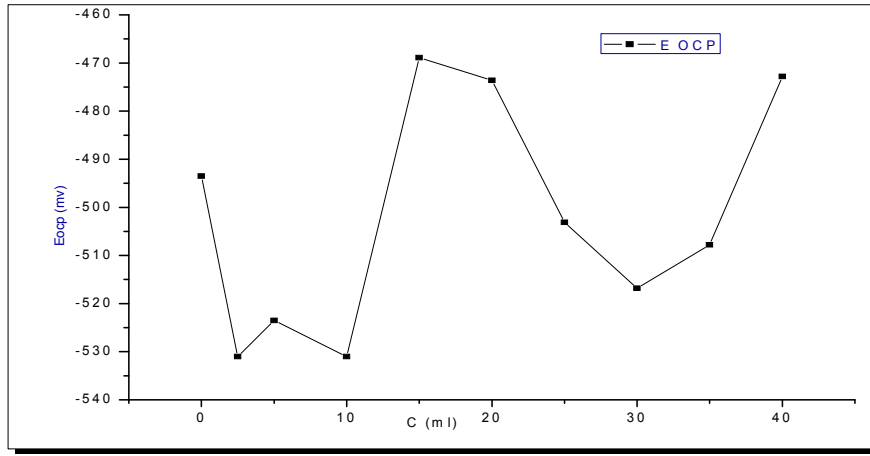
منحنيات الاستقطاب

كمون الدارة المفتوحة هو عدم استخدام التيار وهو نفس عمل طريقة فقدان الوزن يختلفان بان كمون الدارة المفتوحة طبق عليه كمون.



الشكل (20-II) : منحنيات الكمون الدارة مفتوحة

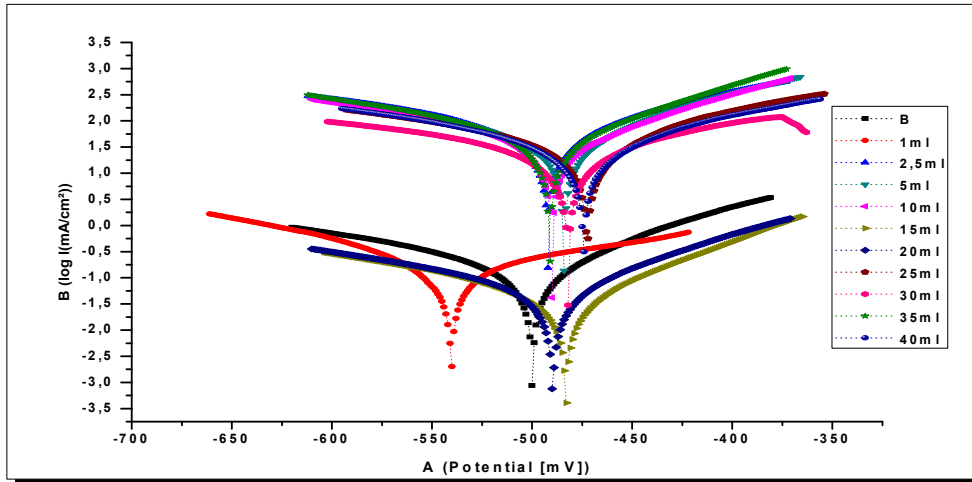
من المنحنى الشكل (20-II) الدارة المفتوحة تم استنتاج كمون الدارة المفتوحة التالي:



الشكل (21) : منحنى الدارة المفتوحة بدلالة التركيز

مجال الكمون في الدارة المفتوحة في الوسط الأكال ومختلف التراكيز $E_{ocp} \in [-530 ; -460]$

من خلال المنحنى الشكل (21-II) نلاحظ إن توجد أربع (04) النقاط ل E_{ocp} بدلالة التركيز في الجهة الانودية وست (06) نقاط في الجهة الكاثودية



الشكل (22-II) : منحنى تافال لكل التراكيز

وتم الحصول على $IE\%_{Rp}$ و $IE\%_{(icor)}$ انطلاقان تطبيق العلاقات التالية

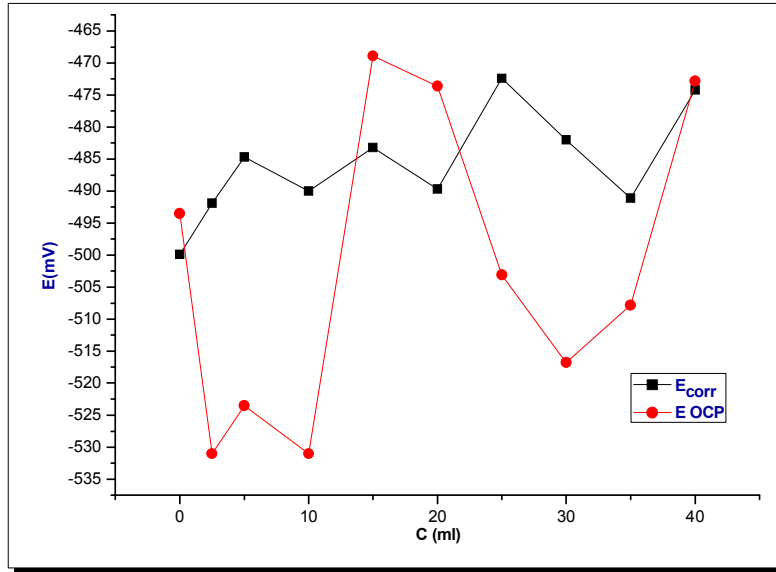
$$IE\%_{icor} = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_0}\right) \times 100 \quad (31)$$

$$IE\% = \left(1 - \frac{R_p^o}{R_p}\right) \times 100 \quad (32)$$

$$R\% = \left(1 - \frac{v_{corr}}{v_0}\right) \times 10 \quad (33)$$

وهذه العلاقات $R^{\circ}p$ ، i_0 مقاومة الاستقطاب وكثافة التيار على التوالي تم تحديدهم قبل إضافة المثبط و R_p ، i_{corr} بعد إضافة المثبط [19]

E_{corr} كمون التآكل وهو كمون الاستقطاب عندما يكون ($i=0$)



الشكل (23-II): منحنى كمون الدارة المفتوحة وكمون التآكل بدلالة تركيز الكمون التثبيطي

مجال الكمون التآكل في الوسط الأكال ومختلف تراكيز المثبط حيث $E \in [-499.9; -472.5]$

$$\Delta E = E_{corr \max} - E_{corr \min} \quad \Delta E = -27.5 \text{mv}$$

مناقشة النتائج:

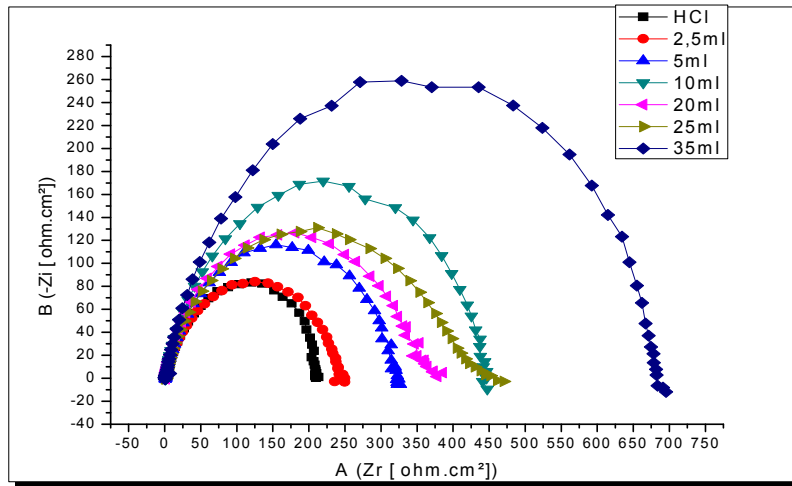
نلاحظ أن قيم سرعة التآكل متذبذبة فكانت متناقصة مقارنة بسرعة التآكل في غياب المثبط التي بلغت (1.856 mm/an)، وكانت أدنى قيمة لسرعة التآكل ب (0.321 mm/an) عند تركيز (vv) 30% باحسن تثبيط 82.5%، وسجلت أكبر قيمة لسرعة تآكل (0.794 mm/an) عند تركيزا لجمي (vv) 2.5% بأقل نسبة تثبيط التي بلغت 57.22% وكما نلاحظ أن تناقص في كثافة التيار i_{corr} التي بلغت أكبر قيمة لها (0.069 mA/cm²) عند تركيز (vv) 2.5% وسجلت أدنى قيمة لها (0.028 mA/cm²) عند تركيز (vv) 30% وهذا مايفسر بأن المثبط امتز على سطح المعدن وشكل طبقة على سطح الفولاذ الكربوني. من المنحنى الشكل (23-II) بالنسبة ل E_{corr} كل النقاط في الجهة الانودية، وأما E_{ocp} بعض النقاط في الجهة الكاتودية وبعضها في الجهة الانودية ولدينا $\Delta E \leq 10 \text{mv}$ إذن المثبط عبارة عن مثبط مختلط

مطافية الممانعة:

إن العمل في الممانعة الكتروكيميائية يعتمد على تيار متناوب جيبى وعليه فإن الكمون يكون متناوب جيبى حيث الشكل العام للدالة (المعادلة 13 السابقة):

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft$$

إن التحليل الرياضي للدالة الجيبية الذي اعتمده نيكويست هو انه حولها إلى عدد مركب وبالتالي فان إيجاد مقادير الدارة اما بالنسبة Z_{im}, Z_r الكهربية المكافئة تستخرج بالحل الهندسي للعدد مركب ومتمثل في دائرة أو جزء منها أي مركبين فانه يعتمد على محصلة شعاع فرينال وفرق الصفحة (فرق الطور). Bode للتحليل الرياضي الخاص بالعالم



الشكل (24-II) : منحني نيكويست لتراكيز

$$IE_{R_{ct}} \% = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}\right) \times 100 \quad (34)$$

$$IE_{C_{dl}} \% = \left(1 - \frac{C_{dl}}{C_{dl}^0}\right) \times 100 \quad (35)$$

حيث R_{ct}^0, C_{dl}^0 سعة الطبقة المضاعفة ومقاومة الانتقال على التوالي في غياب المثبط، R_{ct}, C_{dl} في وجود المثبط

$$f_{max} = f_{-iz_{max}} = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}} \quad (36)$$

حيث f_{max} تردد المقاومة الاعظمي

مناقشة النتائج:

من خلال المنحنى الشكل (24-II) الممانعة نلاحظ أن المنحنى عبارة عن نصف دوائر متزايدة القطر كلما زاد تركيز التثبيط، كما نلاحظ أن مقاومة الانتقال متذبذبة حيث سجلت أكبر قيمة لها $684(\text{ohm}/\text{cm}^2)$ وسعة الطبقة المضاعفة $46.46(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ وسجلت أعلى نسبة تثبيط بمرود 64.37% عند تركيز $35\%(v/v)$ ، وأدنى قيمة للمقاومة

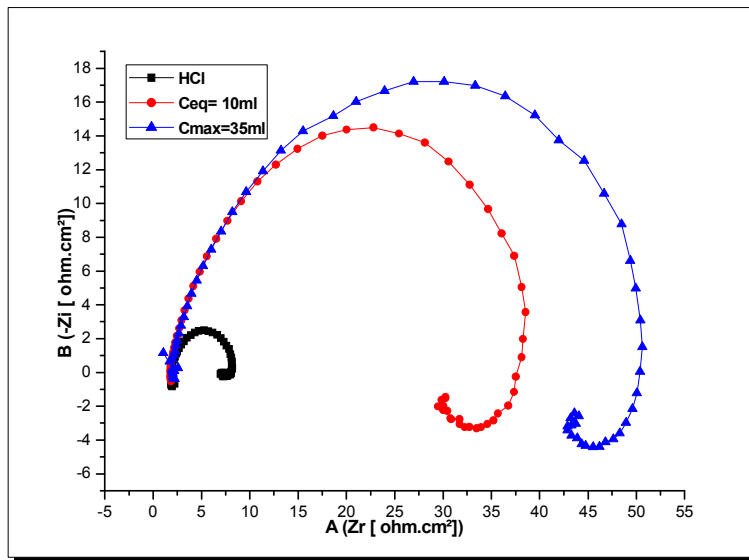
انتقال $244(\text{ohm}/\text{cm}^2)$ وأعلى سعة طبقة المضاعفة التي بلغت $74.31(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ بنسبة تثبيط منخفضة بمردود % 10 عند تركيزا الحجمي $2.5(\text{v})$

أدت إضافة المثبط إلى نقصان في قيمة سعة الطبقة المضاعفة حيث كانت قبل إضافة المثبط $72.44(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ في المستخلص الحمضي إلى $44.99(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ ، ويرجع هذا التناقص إلى تشكيل طبقة على سطح المعدن.

نلاحظ بالنسبة لتأفال ان قيم R^2 للمقادير $(V_{\text{corr}}, R_p, I_{\text{corr}})$ للغمير $0.971, 0.949, 0.972$ على الترتيب وهي تقارب الواحد ثم يتبعها تمكين $0.823, 0.823, 0.856$ وأقل قيمة لفرمكين، وهو كذلك بالنسبة للممانعة الالكتروكيميائية ويرجع ذلك لتشكيل طبقة على سطح المعدن (بين الماز والممتز)

تأثير الكمون على مطيافية الممانعة الكتروكيميائية (E-100) و(E+100)

من خلال دراسة الممانعة الالكتروكيميائية تم اختيار التركيزين $10(\text{v})$ و $35(\text{v})$ لدراستهما بالممانعة أو الالكتروكيميائية للمقارنة بينهما، وكانت النتائج كالتالي:

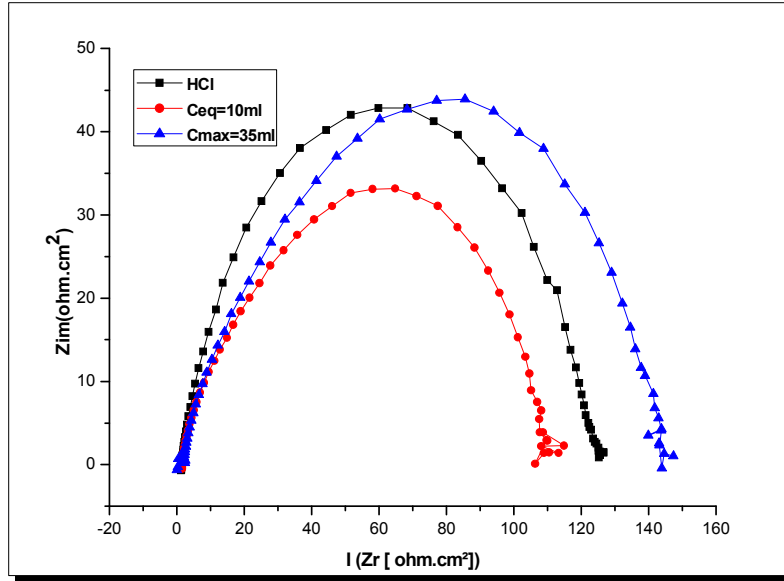


الشكل (25-II) : منحني نيكويست لتأثير الكمون (E-100)

ومن ومنحنى شكل (24-II) نلاحظ إن المنحنى عبارة عن دوائر تزداد مع زيادة التركيز، وقيمة مقاومة الانتقال في الشاهد أقل مقارنة بوجود المثبط حيث سجلت أكبر قيمة $13.89(\text{ohm}/\text{cm}^2)$ بكفاءة تثبيط أكبر % 87.174 عند تركيز الحجمي $35(\text{v})$ أفضل من التركيز $10(\text{v})$ حيث قيمتها $31.33(\text{ohm}/\text{cm}^2)$ بكفاءة تثبيط % 82.033، وعند إضافة المثبط تناقصت سعة الطبقة المضاعفة عند التركيز $10(\text{v})$ قيمتها $50.78(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ وكفاءتها الأكبر % 28.155 عند

التركيز الحجمي $35(\text{v})$ قيمتها $57.28(\text{ohm}/\text{cm}^2)$ وكفاءتها أقل % 18.959

يفسر هذا التناقص بان المثبط امتز على سطح المعدن والزيادة بنقص الطبقة الحامية للمعدن



الشكل (26-II) : منحني نيكويست لتأثير الكمون (E+100)

بالنسبة للمنحنى الشكل (26-II) كان المنحنى عبارة عن أنصاف دوائر متناقصة كلما زاد التركيز ونلاحظ قيم سعة الطبقة المضاعفة متزايدة مقارنة في غياب المثبط فالمستخلص الحمضي للنبتة في هذه الحالة دوره ليس مثبطا وإنما محفزا لهذا فان علاقة الكفاءة أو النسبة مقاومة الانتقال و سعة الطبقة المضاعفة تقلب كالتالي:

$$IE_{R_{ct}}\% = \left(1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct}^0}\right) \times 100$$

$$IE_{C_{dl}}\% = \left(1 - \frac{C_{dl}^0}{C_{dl}}\right) \times 100$$

تأثير الكمون (E-100) على الممانعة الالكتروكيميائية المستخلص الحمضي للنبتة على المعدن الكربوني عبارة عن مثبط، أما تأثير الكمون (E+100) عبارة عن محفز.

المراجع بالعربية

- [2]-اسامة المرضي سليمان ظ ،اساسيات الصيانة كلية الهندسة والتقنية .جامعة واد النيل.2015.
- [3]-دقموش مسعودة .مقدمة في دراسة التآكل .مذكرة أولى ماستر كيمياء مطبقة .جامعة ورقلة 2016/2015
- [4]-د-حاسم حلو نعمة .محمد سعيد وحيد .براق طالب شلش الموسوي .تآكل الفولاذ الواطيء الكربون بفعل البيكتيريا دراسة تأثيره في الصفات الفيزيائية (الكلال).مجلة كلية التربية الاساسية .العدد 63.2010
- [5]-اخلاص احمد بشير ،غيداء ابراهيم حسن .تأثير المعاملات الحرارية على المقاومة تآكل صلب متوسط الكربون في مياه عين كبريت .مجلة كريت للعلوم الهندسية .المجلد 19،العدد 19. 2012
- [6]-علي فاضل مندبل .كيمياء التآكل .شهادة البكالوريوس.جامعة القادسية .2018.
- [7]-صياد عائشة .تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة.2012
- [8]-علاوي عبد الفتاح .المساهمة في اصطناع بعض مشتقات 1.2 ثنائي ثيول ودراسة اثرها المثبط اتآكل الفولاذ الكربوني .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة .2001.
- [9]-محمد الشيخ .دراسة تآكل الحديد وكيفية السيطرة عليه.مجلة جامعة البعث .المجلد 38،العدد 11. 2006
- [11]-احمد حمدان مهلب الداوي .محمد فتحي غنمة .تأثير تغير الضغط في معدل التآكل الداخلي لانايبب النفط.مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسة .المجلد 30،العدد الأول .2014
- [12] -بكوشة عز الدين .دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوت .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة 2008.
- [14]-كودية سمية .دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة .2012/2011.
- [15]-غطاس سورية ،خفقاني زينب ،بلعشي سميرة .دراسة الفاعلية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الحمضي باستعمال مستخلصات نبات الحميض.مذكرة ماستر 2018/2017
- [16]-بلفار أسيا .دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبيكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبته Limoniastrum guyonianun (Dur) .مذكرة دكتوراه.جامعة ورقلة.2018 .
- [17]-احلام الحوجة .التثبيط الكيميائي لتآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام الفانيلين .جامعة البعث .المجلد 38،العدد 16. 2016

[18] محمد زكريا مشاعل ،اياد عيود .اختبارات التآكل .مشروع لنيل شهادة اجازة في الهندسة الميكانيكي .جامعة حلب 2012.

المراجع باللاتينية :

[1] -sadoum souhila.synthese et caracterisation d inhibiteurs bi –fonctionnel application a la corrosion des aciers de canstruction.diplom de magister .universite setif.2009

[10]-Clinton chinogurei proprite inhibitrice de l huile de cade sur la corrosion de l eluminuim .memoire Master.universite ANNABA .2018

[13]-Khoukhi faiza.Etude l efficacite de deux(eau.huil et gaz).memoire Magister .universite Boumerdes.2007/2008

[19]-khaled Masouri,Lakhdar sekhr ,oumelkheir Rahim ,Ahmed Tabchouche.Acomparative electro chemical study corrosion inhibition of iron by syntheseze tetraphenyle phosphanum iodide in acide medi orietal.journal chemistry .vol31.N.4.2016

الخلاصة

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو فصل وتحديد نواتج الأيض الثانوي لنبته *C. fuscathum* التي تنتمي إلى العائلة المركبة.

فقد اقتفينا آثار الدراسة السابقة [43] لنتائجها الواعدة. دراسة مقارنة للاستخلاص صلب - سائل بمزيجين ماء/إيثانول وماء/أستون، متبوعا بالاستخلاص سائل - سائل بأربع مذيبات متفاوتة القطبية لكل من المستخلصين سابقين الذكر لنبات الألقوان. كما تطرقنا إلى مقارنة بين مستخلصات ثنائي إيثيل إيثر وثنائي كلوروميثان باستخدام طريقة الاستخلاص على البارد وطريقة الاستخلاص على الساخن لاستخراج المركبات الطيارة، فكانت نتائج الاستخلاص على أحسن من نتائج الاستخلاص على البارد. بعد الحصول على المستخلصات الثمانية، اعتمدنا في الكشف بالمشعرات لتحديد المواد المهمة ثم فصل هذه المركبات على استخدام تقنيات الكروماتوغرافية المختلفة منها: CC، CCM. تمكنا خلال هذا العمل من فصل سبعة مركبات وتنقيتها، ونظرا لعامل الزمن لم نتمكن من تحديد بنية هذه المركبات، فهي قيد الدراسة.

كما تطرقنا خلال هذا العمل إلى دراسة احد تطبيقات نبتة ال *C. fuscathum* ألا وهو مدى فعالية مستخلصها الحامضي في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني XC70 باعتماد طريقتين في التحليل والقياس لكل من عملية التآكل والتثبيط: الطريقة الكيميائية (فقدان الكتلة) والطريقة الالكتروكيميائية المتمثلة في منحنيات الاستقطاب (طافال) ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (EIS).

ففي طريقة فقدان الوزن تم حساب سرعة التآكل بدلالة الزمن لتحديد زمن استقرار تآكل المعدن، وعليه تم تحديد الشروط المثلى من خلال منحنى السرعة بدلالة الزمن، فكان زمن الغمر 40 دقيقة. ودراسة فاعلية التثبيط بتراكيز مختلفة فكان التركيز الأعلى (VV) %35 بنسبة تثبيط 93.78% و التركيز الاقتصادي (VV) %2.5 بنسبة تثبيط 42.32% ومعرفة الامتزاز على سطح المعدن من خلال دراسة امتزاز لانغمير وتمكين وفرمكين فكان الامتزاز يخضع إلى لانغمير وتمكين ودراسة تأثير درجة الحرارة وتعيين المعاملات الحركية والحرارية فعند زيادة درجة الحرارة تناقصت نسبة التثبيط حيث كانت ΔS^* متناقصة بالسالب كلما زاد التركيز كان التفاعل تلقائي. أما بالنسبة لطاقة التنشيط كانت $E_a \geq 80$ (KJ.mol⁻¹) وعليه نستنتج أن التآكل عبار عن تآكل كيميائي.

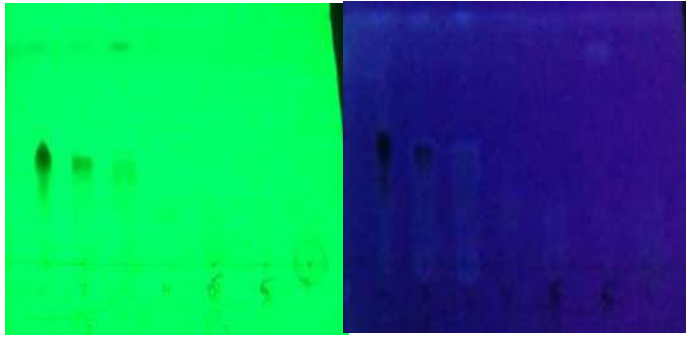
وفي الطريقتين الالكتروكيميائيتين تم دراسة منحنيات طافال ومطيافية الممانعة باعتماد منحنيات نكويس وبود. فكان المثبط بمختلف تراكيزه عبارة عن مثبط مختلط، ولمعرفة امتزاز مستخلص النبتة (المثبط) على سطح القطب قمنا بحساب معامل R^2 بعد تطبيق نماذج الامتزاز الثلاثة لانغمير وتمكين وفرمكين لطرق الدراسة الثلاث.

الملحق:

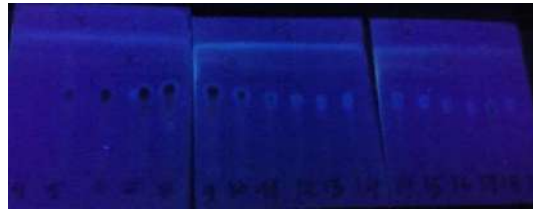
تم إجراء سلسلة متتالية من أعمدة الفصل بالنسبة الكسور B2، C1، B1، C3، C4، C1



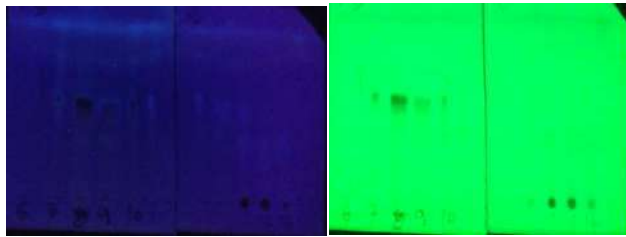
صور لبعض أعمدة الفصل



كروماتوغرام كسور C1 قبل التجمي تحت المصباح 365 ن.م و 254 ن.م



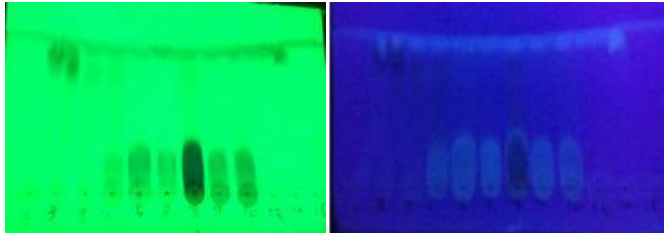
كروماتوغرامات الكسور قبل التجميع تحت المصباح 365 ن.م بالنسبة إلى B2



كروماتوغرامات الكسور قبل التجميع تحت المصباح 365 ن.م والمصباح 254 ن.م بالنسبة إلى C3



كروماتوغرامات الكسور قبل التجميع بالنسبة إلى C4 تحت المصباح 365 ن.م



كروماتوغرامات الكسور قبل التجميع بالنسبة للكسور (20-28) تحت المصباحين 365 ن.م و 245 ن.م

الملخص

يهدف هذا العمل للمساهمة في تثمين الموارد الطبيعية الجزائرية، وعليه ارتكز اهتمامنا فيه على فصل وتنقية نواتج الايض الثانوي لنبات *C. fuscathum*، وقد تمكنا من فصل وتنقية سبعة مركبات معتمدين في ذلك على مختلف التقنيات الكروماتوغرافية (CC، CCM).

كما تم تقدير الفاعلية التثبيطية للمستخلص الحمضي للنبنة على تاكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسط حمضي (1M) HCl بطريقتين. طريقة فقدان الكتلة حيث وصلت فيها الفاعلية التثبيطية 93.78 % عند التركيز (v v) 35%، كما اظهرت النتائج انه توجد علاقة طردية بين التركيز والفاعلية التثبيطية مع نقصان في سرعة التاكل. اما الطريقة الالكتروكيميائية بالنسبة إلى منحنيات طفال كانت أحسن نسبة تثبيط 82.5% بتركيز (v v) 30%، وكما كانت مختلف تراكيز المستخلص عبارة عن مثبط مختلط.

الكلمات المفتاحية *C. fuscathum*، مواد الايض الثانوي، CC، CCM، الفولاذ الكربوني XC70

Abstract :

The aim of this work is to contribute in the valuation of the algerian natural resources. And based on that Our interest is to separate and to purify the secondary metabolites of *C. fuscathum*. We have been able to separate and purify seven compounds based on different chromatographic techniques (CC, CCM).

The inhibitory effect of the plant's acid extract on the corrosion of carbon steel XC70 in HCl medium (1M) was estimated by two ways of mass loss where the inhibitory activity reached 93.78 % at concentration 35%(v/v). The results showed that there was a positive relationship between concentration and inhibitory activity with Decrease in corrosion rate. The electrochemical method for the Tafel curves was the best inhibition of 82.5% at a concentration of 30% (vv), and as different concentrations of the extract was a mixed inhibitor.

Keywords: *C. fuscathum*, secondary metabolites, CC, CCM, carbon steel XC70

Résumé:

L'objectif de ce travail est de contribuer à la valorisation des ressources naturelles L'algérien, en séparant et en purifiant les métabolites secondaires de *C. fuscathum* et en purifiant sept composés sur la base de différentes techniques chromatographiques (CC, CCM).

L'effet inhibiteur de l'extrait acide de la plante sur la corrosion de l'acier au carbone XC70 en milieu HCl (1 M) a été estimé par deux manières, avec la perte de masse où l'activité inhibitrice a atteint 93,78% à la concentration 35%(v/v). Les résultats ont montré qu'il existait une relation positive entre la concentration et l'activité inhibitrice et la diminution du taux de corrosion. La méthode électrochimique pour les courbes de Tafel était la meilleure inhibition de 82,5% à une concentration de 30%(VV), et les différentes concentrations de l'extrait étaient un inhibiteur mixte.

Mots-clés: *C. fuscathum*, métabolites secondaires, CC, CCM, acier au carbone XC70