



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياويات

شعبة هندسة الطرائق



اطروحة لنيل شهادة دكتوراه الطور الثالث في تخصص هندسة البيئة

تحت عنوان:

تحضير وتشخيص بعض المواد المحتوية على وظائف لقواعد شيف واستخدامها في ازالة الملوثات العضوية من الماء

من اعداد الطالبة: خولة عليه

لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الرتبة	المؤسسة	الصفة
صلاح الدين العويني	Pr	جامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي	رئيسا
سهيلة منصر	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي	مناقشا
سالم عطية	Pr	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا
علي نوادي	Pr	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا
جمال عطية	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي	مؤطرا
عبد الله رغبوة	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي	مؤطرا مساعدا

2025/2024

الشكر والتقدير

بِسْمِ اللَّهِ رَبِّ الْبَدَايَاتِ نَبْدَأُ.

اللَّهُمَّ لَكَ الْحَمْدُ وَالشُّكْرُ حَتَّى تَرْضَى، وَلَكَ الْحَمْدُ وَالشُّكْرُ بَعْدَ الرِّضَا،

وَلَكَ الْحَمْدُ وَالشُّكْرُ إِذَا رَضِيتَ.

اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ وَبَارِكْ عَلَى نَبِيِّنَا مُحَمَّدٍ ﷺ.

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى مشرفي الدكتور محطية جمال، ومساعد المشرف ريمية محمد الله، على دعمهم المتواصل وإرشاداتهم الحكيمة طوال فترة إعداد هذه الأطروحة.

أعبر عن عميق امتناني لأعضاء لجنة التحكيم الكرام على وقتهم وجهودهم في مراجعة هذه الأطروحة وتقديم ملاحظاتهم البناءة، وعلى رأسهم البروفيسور العويني صلاح الدين، والبروفيسور محطية سالم، والبروفيسور ذوايدي علي، والأستاذة منصر سهيلة.

كما أود أن أعبر عن شكري وامتناني العميقين لزملائي وأصدقائي في جامعة الوادي، الذين كانوا دائماً بجانبني بأرائهم المشجعة ونصائحهم السديدة.

ولا يمكنني أن أنسى الدعم المعنوي والمادي الذي تلقيتُه من عائلتي العزيزة، الذين كانوا سندي الأول والأخير خلال هذه الرحلة.

في الختام، شكراً من القلب لكل من ساهم في إنجاح هذا العمل ولو بكلمة تشجيع.

الإهداء

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه.

أهدي هذا العمل إلى ...

إلى مَنْ وَضَعَنِي فِي دَرْبِ الْعِلْمِ وَسَارَ مَعِيَ خُطْوَةً بِخُطْوَةٍ، إِلَى مَنْ شَارَكَنِي فَرْحَةَ نَجَاحِي بِمُسَابَقَةِ
الدُّكْتُورَاهِ وَلَمْ يُشَارِكَنِي فَرْحَةَ الْمُنَاقَشَةِ، إِلَى أَمَانِي وَمَأْمَنِي، إِلَى سَنَدِي وَمُسْنَدِي، بِكَ بَدَأَتْ هَذِهِ الرَّحْلَةَ،
وَلِأَجْلِكَ أَكْمَلْتُهَا، إِلَى رَجُلٍ لَنْ يُكْرِرَهُ الزَّمَانُ، إِلَى رُوحِ أَبِي الْعَالِي، رَحِمَكَ اللَّهُ.

إلى امْرَأَةٍ مِنْ تَحْتِ قَدَمَيْهَا الْجِنَانُ، إِلَى نِيْرَاسِي وَمَنَارَتِي، إِلَى ثُرْوَتِي وَتَوَرَّتِي، إِلَى مَنْ امْتَلَكْتَ حَنَانَ
العَالَمِ وَسَكَبْتَهُ فِيَّ، إِلَى كَنْزِي الثَّمِينِ، أُمِّي حَفِظَكَ اللَّهُ وَرَعَاكَ.

إلى جَيْشِي وَقُوَّتِي، إِلَى جُنُودِ الْخَفَاءِ فِي حَيَاتِي، إِلَى عَزْوَتِي فِي هَذِهِ الدُّنْيَا، إِلَى إِخْوَتِي، دُمْتُمْ تَاجًا وَدَامَ
وُجُودُكُمْ.

إلى سَكِينَتِي وَصَحْبِي، ثُرْتَرْتِي وَصَمْتِي، ضِحْكَتِي وَجَانِبِي الْمَشْرِقِ، إِلَى نَسِيمِ الْوَرْدِ فِي حَيَاتِي، إِلَى
طَمَأْنِينَتِي، إِلَى أَخَوَاتِي.

إلى مَنْ مَسَكْتَ الْفَانُوسَ وَمَشَتْ أَمَامِي وَأَضَاءَتْ نَفَقَ الدُّكْتُورَاهِ، إِلَى مَنْ اتَّبَعَتْ أَثَرَ خُطْوَاتِي بِكُلِّ تَقَةٍ
وَلَمْ أَشُكَّ بِهَا لَحْظَةً، إِلَى مُعَلِّمَتِي وَأُسْتَاذَتِي وَصَدِيقَتِي وَأُخْتِي، إِلَى عَرَّابَتِي الدُّكْتُورَةِ حَفِيزَةَ تَرْعَةَ.

وَحَدَهُمْ هُوَ لَاءٍ مَنْ يَسْتَحْفُونَ الْبَقَاءَ فِي حَيَاتِي لِلْأَبَدِ لِأَسَدِّ دِينِي لَهُمْ وَلَنْ أَسْتَطِيعَ سَدَادَهُ.

شُكْرًا لِمُعَامَلَتِي كَجَوْهَرَةٍ ثَمِينَةٍ.

الملخص

تم تحضير وتقييم ثلاثة مركبات مبتكرة من قواعد شيف، معتمدين على تحسين الشيتوزان، بهدف دراسة فعاليتها في إزالة الأصباغ من المياه الملوثة. المواد التي تم تصنيعها هي: Cn-Bn-FSH- Fe_3O_4 ، CS/Benz/CLS/ Fe_3O_4 ، وCS-CY/Benz/ Fe_3O_4 . حيث تمت دراستها وتوصيفها بشكل شامل من خلال تقنيات متعددة لتحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية، بما في ذلك تحليل مساحة السطح بطريقة بروناور-إميت-تيلر (BET)، حيود الأشعة السينية (XRD)، طيف الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه (FTIR)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتحليل نقطة الصفر للشحنة (pH_{pzc}). تم تحسين تجارب الامتزاز باستخدام برنامج Design-Expert لتحسين الظروف التجريبية وتحليل البيانات بدقة.

تم تطبيق مركب Cn-Bn-FSH- Fe_3O_4 لإزالة صبغة RB19، حيث أظهر كفاءة امتزاز بلغت 97.95% وسعة قدرها 309.6 mg/g. في حين أن مركب CS/CLS/Benz/ Fe_3O_4 حقق كفاءة امتزاز قدرها 98.95% وسعة 496.40mg/g لنفس الصبغة. أما المركب الثالث CS-CY/Benz/ Fe_3O_4 فقد أظهر كفاءة امتزاز عالية لصبغة الثيونين (TH)، حيث بلغت 98.32% بقدرة امتصاص قصوى وصلت إلى 660.86 mg/g.

تمت دراسة البيانات الخاصة بالامتزاز باستخدام النماذج الحركية ومتساوي درجة الحرارة والديناميكا الحرارية للامتزاز. تبرز هذه النتائج الفعالية العالية للمواد المحضرة في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية، مما يشير إلى إمكانياتها الكبيرة في تطبيقات معالجة مياه الصرف الصحي. كما تم تحليل تأثير عوامل مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، ودرجة الحرارة، ووقت التلامس على كفاءة الامتصاص، مع تحسين الأداء باستخدام النماذج الرياضية.

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، الشيتوزان، الامتزاز، صبغة RB19، صبغة الثيونين، Box

Behnken Desing

Abstract

In this thesis, three novel Schiff base compounds were synthesized and evaluated for their effectiveness in removing dyes from polluted water, using chitosan as the base material after being enhanced. The synthesized materials include: Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄, CS/Benz/CLS/Fe₃O₄, and CS-CY/Benz/Fe₃O₄. These materials were thoroughly characterized by various techniques to analyze their physical and chemical properties, such as Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH_{pzc}) analysis. Adsorption experiments were optimized using Design-Expert software to refine experimental conditions and data interpretation.

The compound Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ was applied to RB19 dye, achieving an adsorption efficiency of 97.95% with a capacity of 309.6 mg/g. The CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ composite showed an adsorption efficiency of 98.95% with a capacity of 496.40 mg/g for the same dye. Remarkably, the CS-CY/Benz/Fe₃O₄ composite exhibited an adsorption efficiency of 98.32% for thionine (TH) dye, with a maximum adsorption capacity of 660.86 mg/g.

Adsorption data were well described by kinetic, isotherm, and thermodynamic models. These findings highlight the high potential of the synthesized materials for effectively removing dyes from aqueous solutions, confirming their applicability in wastewater treatment. The study also explores the influence of factors such as pH, temperature, and contact time on adsorption efficiency, with further optimization using mathematical models.

Keywords: Schiff's base, Chitosan, Adsorption, RB19 dye, Thionine dye, Box Behnken design.

Résumé

Dans cette thèse, trois nouveaux composés à base de schiff ont été synthétisés et évalués pour leur efficacité à éliminer les colorants des eaux polluées, en utilisant le chitosane comme matériau de base après son amélioration. Les matériaux synthétisés comprennent : Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄, CS/Benz/CLS/Fe₃O₄, et CS-CY/Benz/Fe₃O₄. Ces matériaux ont été caractérisés de manière approfondie à l'aide de diverses techniques pour analyser leurs propriétés physiques et chimiques, notamment l'analyse de la surface spécifique selon Brunauer-Emmett-Teller (BET), la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (SEM) et l'analyse du point de charge nulle (pH_{pzc}). Les expériences d'adsorption ont été optimisées à l'aide du logiciel Design-Expert pour affiner les conditions expérimentales et l'interprétation des données.

Le composé Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ a été appliqué au colorant RB19, atteignant une efficacité d'adsorption de 97,95 % avec une capacité de 309,6 mg/g. Le composite CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ a montré une efficacité d'adsorption de 98,95 % avec une capacité de 496,40 mg/g pour le même colorant. Remarquablement, le composite CS-CY/Benz/Fe₃O₄ a montré une efficacité d'adsorption de 98,32 % pour le colorant thionine (TH), avec une capacité d'adsorption maximale de 660,86 mg/g.

Les données d'adsorption ont été bien décrites par des modèles cinétiques, isothermiques et thermodynamiques. Ces résultats soulignent le fort potentiel des matériaux synthétisés pour éliminer efficacement les colorants des solutions aqueuses, confirmant leur applicabilité dans le traitement des eaux usées. L'étude explore également l'influence de facteurs tels que le pH, la température et le temps de contact sur l'efficacité de l'adsorption, avec une optimisation supplémentaire à l'aide de modèles mathématiques.

Mots-clés: Base de Schiff, Chitosan, Adsorption, RB19 dye, Thionine dye, Box Behnken design.

فهرس الاشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
الشكل II.1.	آلية تفاعل عامل الربط للبنزوين	18
الشكل II.2.	مراحل استخلاص السليلوز، (a) تمثل المعالجة القاعدية و الحامضية، (b) مرحلة التبييض، (c) السليلوز قبل تحويله الى نانوسليلوز، (d) نانوسليلوز بعد التجفيف	20
الشكل II.3.	خطوات تحضير المركب الحيوي $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$	21
الشكل II.4.	خطوات تحضير المركب الحيوي $CS/Benz/CLS/Fe_3O_4$	22
الشكل II.5.	خطوات تحضير المركب $CS-CY/Benz/Fe_3O_4$	23
الشكل II.6.	رسم تخطيطي للعملية	28
الشكل III.1.	منحنى nitrogen adsorption/desorption isotherm	37
الشكل III.2.	صور SEM وأطياف EDX لـ $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ و $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4 + RB19$	38
الشكل III.3.	أطياف FTIR لـ: (a) طيف المركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ ، (b) طيف المركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ بعد امتزاز صبغة RB19	39
الشكل III.4.	أنماط XRD للمركب الحيوي $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$	40
الشكل III.5.	تحليل VSM للمركب الحيوي $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$	41
الشكل III.6.	مخطط باريتو للتأثيرات الموحدة لاستجابة إزالة RB19.	44
الشكل III.7.	المخططات الكنتورية الثنائية والثلاثية الأبعاد للتفاعلات التربيعية BC و BD، (a) ثلاثية الأبعاد لـ BC، (b) ثنائية الأبعاد لـ BC، (c) ثلاثية الأبعاد لـ BD، (d) ثنائية الأبعاد لـ BD.	45
الشكل III.8.	منحدر الرغبة في التحسين	46
الشكل III.9.	pH _{PZC} لمركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$.	47
الشكل III.10.	تأثير وقت التلامس على امتزاز صبغة RB19 بتركيز متعددة بواسطة المركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ m = 0.1g، pH= 4، درجة الحرارة = 45°C، V _{RB19} = 100 ml.	48
الشكل III.11.	متساوي حرارة الامتزاز لصبغة RB19 بواسطة $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ الظروف التجريبية (الجرعة = 0.1 g، الرقم الهيدروجيني = 4،	51

	درجة الحرارة = 45 درجة مئوية، وحجم المحلول = 100 mL).	
52	منحنى قدرة امتزاز RB19 على $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ بدلالة درجة حرارة.	الشكل III.12.
55	رسم توضيحي لآلية الامتزاز المحتملة بين مركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ وصبغة RB19.	الشكل III.13.
58	طيف XRD للمركب الحيوي $CS/CLS/Benz/Fe_3O_4$.	الشكل III.14.
59	طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR للمركب $CS-CLS/Benz/Fe_3O_4$ و للمركب $CS-CLS/Benz/Fe_3O_4+RB19$.	الشكل III.15.
60	صور المجهر الإلكتروني الماسح للمركب $CS-CLS/Benz/Fe_3O_4$ (a) و للمركب $CS-CLS/Benz/Fe_3O_4+RB19$ (b).	الشكل III.16.
63	(a) الرسم البياني للمتبقيات مقابل القيم المتوقعة (Residuals vs. Fitted Values)، (b) الرسم البياني للمتبقيات مقابل الترتيب الزمني للملاحظات (Residuals vs. Observation Order).	الشكل III.17.
64	منحنى المتغيرات الفعلية مقارنة بالمتغيرات المتوقعة.	الشكل III.18.
67	المخططات ثلاثية الأبعاد لدراسة امتزاز صبغة RB19 على المركب الحيوي، a المخططات الكنتورية للتفاعل بين الوقت و جرعة الممتز، b المخططات الكنتورية للوقت و جرعة الممتز، c المخططات الكنتورية لجرعة الممتز و الـ pH، d المخططات الكنتورية للتفاعل بين درجة الحرارة و الوقت، e المخططات الكنتورية للتفاعل بين درجة الحرارة و الـ pH، f المخططات الكنتورية للزمن و الـ pH.	الشكل III.19.
69	مخطط تحسين الظروف التجريبية لإزالة الصبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي $CS/CLS/Benz/Fe_3O_4$.	الشكل III.20.
70	منحنى pH_{pzc} للمركب الحيوي $CS/CLS/Benz/Fe_3O_4$.	الشكل III.21.
71	دراسة تغير سعة الامتزاز بدلالة الزمن مع زيادة تركيز الصبغة، عند $V_{RB19} = 100 \text{ ml}$ ، $T = 45^\circ \text{C}$ ، $pH = 4$ ، $m_{CS/CLS/Benz/Fe_3O_4} = 0.06 \text{ g}$.	الشكل III.22.
74	متساوي حرارة الامتزاز لصبغة RB19 بواسطة $CS/CLS/Benz/Fe_3O_4$ (m = 0.06mg، pH = 4، T = 45°C، V).	الشكل III.23.

	.(ml 100 = RB19	
76	الرسم البياني $\ln(k_d)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ لدراسة الديناميكا الحرارية للامتزاز مركب CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ لصبغة RB19.	الشكل III.24.
78	آلية الامتزاز للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ على الصبغة التفاعلية RB19.	الشكل III.25.
80	أنماط XRD لمركب CS-CY/ Benz/Fe ₃ O ₄ .	الشكل III.26.
81	تمثيل لهياكل الشبكة البلورية للشيتوزان، موضحة الترتيب الذري داخل المستويين (020) و(110).	الشكل III.27.
83	أطياف FTIR لصبغة CS- و CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ و CY/Benz/Fe ₃ O ₄ + TH.	الشكل III.28.
84	صور SEM لـ CS- (b)، CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ (a) بعد امتزاز صبغة TH.	الشكل III.29.
87	مخطط التأثيرات المعيارية لنسبة الاستجابة لإزالة الثيونين.	الشكل III.30.
88	(a) الرسم البياني الطبيعي للتأثيرات المعيارية (Normal Plot of the Standardized Effects)، (b) الرسم البياني الاحتمالي الطبيعي (Normal Probability Plot).	الشكل III.31.
89	(a) الرسم البياني للمتبقيات مقابل القيم المتوقعة (Residuals vs. Fitted Values)، (b) الرسم البياني للمتبقيات مقابل الترتيب الزمني للملاحظات (Residuals vs. Observation Order).	الشكل III.32.
89	مخطط احتمالي لإزالة الثيونين٪.	الشكل III.33.
92	المخططات ثلاثية الأبعاد للتفاعل بين كل متغيرين. (a) المخططات الكنتورية لـ A: جرعة الممتزات و B: الرقم الهيدروجيني، (b) المخططات الكنتورية لـ A: جرعة الممتزات و C: التفاعل مع درجة الحرارة، (c) المخططات الكنتورية لـ A: جرعة الممتزات و D: التفاعل الزمني، (d) المخططات الكنتورية لـ B: الرقم الهيدروجيني و C: التفاعل مع درجة الحرارة، (e) المخططات الكنتورية لـ B: الرقم الهيدروجيني و D: التفاعل الزمني، (f) المخططات الكنتورية لـ C: درجة الحرارة و D: التفاعل	الشكل III.34.

	الزماني.	
93	مخطط التأثيرات الرئيسية لإزالة صبغة الثيونين.٪.	الشكل III.35.
94	مخطط المتغيرات عند التحسين.	الشكل III.36.
95	$\text{pH}_{\text{pzc}} \text{ لـ CS-CY/Benz/Fe}_3\text{O}_4$.	الشكل III.37.
96	تأثير تراكيز مختلفة من صبغة TH مع زمن التلامس على الامتزاز، الجرعة = 0.05 g، $\text{pH} = 4$ ، $C^\circ = 60 \text{ mg/l}$ ، $V = 100 \text{ ml}$.	الشكل III.38.
98	متساوي حرارة الامتزاز لصبغة TH بواسطة $\text{CS-CY/Benz/Fe}_3\text{O}_4$ ، (الجرعة = 0.05 mg، الرقم الهيدروجيني = 4، درجة الحرارة = 60 درجة مئوية، حجم الصبغة = 100 ml).	الشكل III.39.
100	يوضح الرسم البياني $\text{Ln}(k_d)$ المرسوم مقابل مقلوب درجة الحرارة ($T/1$).	الشكل III.40.
102	تصور لآلية الامتزاز المحتملة بين المادة المركبة CS- $\text{CY/Benz/Fe}_3\text{O}_4$ وصبغة TH.	الشكل III.41.

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
7	تصنيف الاصباغ	الجدول 1.I
9	خصائص صبغة RB19 و Thionine.	الجدول 2.I
27	المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄	الجدول 1.II
27	المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 2.II
28	المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 3.II
30	مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي CS/Benz/FA/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 4.II
31	مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي CS/Benz/CLS/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 5.II
32	مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة الثايونين بواسطة المركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 6.II
36	الخصائص السطحية للمركب الحيوي Cn-Bn-FSH- Fe ₃ O ₄ .	الجدول 1.III
42	نتائج ANOVA للنموذج التربيعي لإزالة صبغة RB19.	الجدول 2.III
49	المعلمات الحركية (PFO، PSO) لامتناس RB19 بواسطة المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄ .	الجدول 3.III
52	معلمات نماذج متساوي حرارة الامتزاز ومعلمات التوازن لامتناس صبغة RB19 على Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄ .	الجدول 4.III
54	يعرض الجدول النتائج التي تم الحصول عليها لدراسة الديناميكا الحرارية.	الجدول 5.III
57	الخصائص السطحية لمركب CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	الجدول 6.III

60	نتائج ANOVA للنموذج التربيعي لإزالة الصبغة.	الجدول 7.III.
72	حركية الامتزاز من الدرجة الاولى PFO والثانية PSO للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ لازالة صبغة RB19.	الجدول 8.III.
74	خصائص نماذج الأيسوترم لامتصاص صبغة RB19 على CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 9.III.
76	نتائج دراسة الديناميكا الحرارية لامتزاز مركب CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄ لصبغة RB19.	الجدول 10.III.
79	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 11.III.
81	تحليل بيانات XRD للمادة المركبة التي تظهر المستويات البلورية (hkl)، وزوايا θ المقابلة، وقيم $\sin \theta$ ، ومسافات d، والعرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM)، وأحجام البلورات.	الجدول 12.III.
84	نتائج ANOVA للنموذج التربيعي لإزالة صبغة الثيونين.	الجدول 13.III.
86	ترتيب المتغيرات حسب الاهمية.	الجدول 14.III.
97	المعلمت الحركية لـ PFO و PSO في امتزاز صبغة TH على CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 15.III.
98	خصائص نماذج الأيسوترم لامتصاص صبغة TH على CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄ .	الجدول 16.III.
100	النتائج المستمدة من التحقيق الديناميكي الحراري.	الجدول 17.III.

الفهرس

الصفحة	العنوان	الرقم
I	الشكر و التقدير	
II	الإهداء	
III	الملخص	
IV	فهرس الأشكال	
V	فهرس الجداول	
IV	الفهرس	
1	المقدمة العامة	
	الفصل I الجزء النظري	
3	تمهيد	1.I
3	قواعد شيف	2.I
3	تعريف قواعد شيف	1.2.I
4	استخدام قواعد شيف	2.2.I
4	الملوثات العضوية	3.I
4	Polycyclic Aromatic الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) Hydrocarbons	1.3.I
5	Volatile Organic Compounds المركبات العضوية المتطايرة (VOCs)	2.3.I
5	Chlorinated Organic Compounds المركبات العضوية الكلورية	3.3.I
5	Pesticides and Herbicides المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب	4.3.I
5	Pharmaceuticals and الأدوية ومنتجات العناية الشخصية (PPCPs) Personal Care Products	5.3.I
6	Benzene, Toluene, البنزين والتولوين والإيثيل بنزين والزيلين (BTEX) Ethylbenzene, and Xylenes	6.3.I
6	Dyes الأصباغ	7.3.I
6	تاريخ وأهمية الأصباغ	1.7.3.I

6	تكوين الأصباغ	2.7.3.I
6	تطبيقات الأصباغ	3.7.3.I
6	تصنيف الاصبغ	4.7.3.I
7	الآثار السامة للأصبغ	5.7.3.I
11	الامتزاز	4.I
11	انواع الامتزاز	1.4.I
11	الامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption/ Physisorption)	1.14.I
11	الامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption/ Chemisorption)	2.1.4.I
12	العوامل المؤثرة على مدى الامتزاز	2.4.I
12	استخدام قاعدة شيف لامتزاز الملوثات العضوية (الاصباغ)	5.I
12	تعريف الشيتوزان	1.5.I
14	التركيب الكيميائي	2.5.I
14	خصائص الشيتوزان وتطبيقاته	3.5.I
15	الدراسات السابقة	6.I
	الفصل II الادوات والمواد المستعملة	
17	تمهيد	1.II
17	المواد المستعملة	2.II
18	تحضير عامل الربط البنزوين crosslinking	3.II
19	استخلاص السليلوز (CLS) Cellulose	4.II
20	تحضير المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄	5.II
21	تحضير المركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	6.II
22	تحضير المركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄	7.II
23	التوصيف	8.II
23	تحليل خصائص المسام لمركبات الحيوية باستخدام تقنية امتزاز النيتروجين	1.8.II
24	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy	1.8.II
24	التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared	2.8.II

Spectroscopy (FTIR)

25	X-Ray Diffraction (XRD) حيود الأشعة السينية	3.8.II
25	تحليل الخصائص المغناطيسية للمركبات باستخدام مقياس مغناطيسية العينة المهتزة (VSM)	4.8.II
25	Zero Point of (pH _{pzc}) (الشحنة السطحية) نقطة الشحن الصفرية	5.8.II
	Charge	
26	Potentiometric titration معايرة قياس الجهد	6.8.II
26	تصميم التجارب	7.8.II
32	دراسة الامتزاز الدفعي او بالدفعات	10.II
	الفصل III مناقشة النتائج	
34	تمهيد	1.III
	2.III مناقشة نتائج المركب شيتوزان- بنزوين -رماد متطاير-Fe₃O₄-Cn-Bn-FSH	
	Fe₃O₄	
34	توصيف المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄	1.2.III
34	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄	1.1.2.III
36	التوصيف المورفولوجي لـ Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄	2.1.2.III
37	التحليل الطيفي FT-IR	3.1.2.III
38	تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)	4.1.2.III
39	تحليل قياس مغناطيسية العينة المهتزة (VSM) Vibrating Sample Magnetometer	5.1.2.III
40	تحليل استجابة إزالة RB19	2.2.III
40	تحليل نموذج BBD	1.2.2.III
43	أسطح الاستجابة ثلاثية الابعاد	1.1.2.2.III
44	التحسين	2.1.2.2.III
45	تحليل pH _{pzc}	3.2.III
46	دراسة الامتزاز	4.2.III
47	حركية الامتزاز	5.2.III

49	متساوي الحرارة الامتزاز	6.2.III
51	الديناميكا الحرارية الامتزاز	7.2.III
53	آلية الامتزاز	8.2.III
3.III مناقشة نتائج المركب الحيوي CS/CLS/ Benz/Fe₃O₄		
شيتوزان/سليولوز/بنزوين/ Fe₃O₄		
55	توصيف المركب CS/CLS/ Benz/Fe ₃ O ₄	1.3.III
55	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	1.1.3.III
56	تحليل XRD للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	2.1.3.III
57	تحليل الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	3.1.3.III
58	تحليل SEM	4.1.3.III
59	تحليل استجابة إزالة RB19 %	2.3.III
59	تحليل نموذج BBD	1.2.3.III
62	تحليل المتبقيات بالنسبة للقيم المتوقعة والترتيب الزمني لإزالة صبغة RB19	1.1.2.3.III
63	منحنى المتغيرات الفعليه مقارنة بالمتغيرات المتوقعة	2.1.2.3.III
64	المخططات ثلاثية الابعاد (مخططات كتنورية) لدراسة امتزاز صبغة RB19 على المركب الحيوي	3.1.2.3.III
68	تحسين الظروف التجريبية لإزالة الصبغة RB19	4.1.2.3.III
69	تحليل منحنى pH _{pzc} للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄	3.3.III
70	دراسة الامتزاز	4.3.III
71	حركية الامتزاز	5.3.III
73	متساوي درجة حرارة الامتزاز	6.3.III
75	دراسة الديناميكا الحرارية للامتزاز	7.3.III
76	آليات الامتزاز	8.3.III
4.III مناقشة نتائج المركب الحيوي CS-CY/ Benz/Fe₃O₄ شيتوزان/بنزوين/طين/Fe₃O₄		
79	توصيف المركب الحيوي CS-CY/ Benz/Fe ₃ O ₄	1.4.III

79	الخصائص الفيزيائية والكيميائية	1.1.4.III
79	تحليل XRD للمركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄	2.1.4.III
82	تحليل الأشعة تحت الحمراء FT-IR	3.1.4.III
83	تحليل SEM	4.1.4.III
84	تحليل استجابة إزالة صبغة الثيونين %	2.4.III
84	تحليل نموذج BBD	1.2.4.III
88	تحليل التأثيرات المعيارية والرسم البياني الاحتمالي الطبيعي لإزالة صبغة TH	2.2.4.III
89	تحليل المتبقيات بالنسبة للقيم المتوقعة والترتيب الزمني لإزالة صبغة الثايونين TH	3.2.4.III
89	مخطط الاحتمال	4.2.4.III
90	مخططات ثلاثية الأبعاد لأسطح الاستجابة	5.2.4.III
93	التحسين	6.2.4.III
94	تحليل pH _{pzc}	3.4.III
95	دراسة الامتزاز	4.4.III
96	حركية الامتزاز	5.4.III
97	متساوي درجة حرارة الامتزاز	6.4.III
99	الديناميكا الحرارية الامتزاز	7.4.III
100	آلية الامتزاز	8.4.III
103	الخلاصة العامة	
104	المراجع	

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تهدف هذه الأطروحة إلى استكشاف وتطوير تقنيات مبتكرة لمعالجة الملوثات العضوية في البيئات المائية، مع التركيز على استخدام المركبات الحيوية، وخاصة قواعد شيف، في إزالة الأصباغ الصناعية من المياه العادمة. يُعد التلوث البيئي الناتج عن الأنشطة الصناعية من أبرز القضايا البيئية التي تواجه العالم اليوم، حيث يشكل تهديداً خطيراً لصحة الإنسان والأنظمة البيئية على حد سواء [1]. يؤثر هذا التلوث بشكل كبير على جودة المياه، مما يتسبب في تدهور الحياة البرية والنظم البيئية المائية، ويشكل خطراً حقيقياً على الصحة العامة عبر تلوث مصادر المياه الصالحة للشرب [2].

في السنوات الأخيرة، تزايدت أهمية البحث عن حلول بديلة وفعالة لمعالجة هذه المشكلة المتفاقمة. أظهرت الدراسات أن استخدام المركبات الحيوية يوفر بديلاً واعداً للتقنيات التقليدية، التي غالباً ما تكون مكلفة وغير صديقة للبيئة. تعتبر قواعد شيف من بين المركبات العضوية التي أثبتت فعاليتها في هذا المجال، وذلك بفضل تركيبها الكيميائي الفريد الذي يتضمن روابط كربون-نيتروجين ($C = N$) مزدوجة. تمتاز هذه المركبات بقدرتها على تشكيل معقدات قوية مع الأيونات المعدنية والملوثات العضوية، مما يعزز من قدرتها على إزالة الأصباغ والملوثات الأخرى من المياه [3].

تتميز قواعد شيف بخصائص كيميائية تجعلها فعالة في التفاعل مع مجموعة متنوعة من الأيونات المعدنية والمواد العضوية، مما يعزز من فعالية تقنيات الامتزاز الحديثة [4]. هذه الخصائص تجعل من قواعد شيف أداة قوية في تحسين تقنيات إزالة الملوثات من المياه، مع تقليل التأثيرات البيئية السلبية التي ترتبط بالتقنيات التقليدية. إن التركيز على استخدام قواعد شيف يعكس التزاماً بالابتكار العلمي وتطبيق حلول كيميائية متقدمة تهدف إلى حماية الموارد المائية وتعزيز الاستدامة البيئية [5].

تتألف الأطروحة من ثلاثة فصول رئيسية تعكس جوانب مختلفة من البحث. يبدأ الفصل الأول بالجزء النظري الذي يتناول إطاراً شاملاً لدراسة قواعد شيف، بما في ذلك تعريفها وتطبيقاتها المتنوعة. يُستعرض في هذا الفصل الخصائص الكيميائية لقواعد شيف، واستخداماتها في معالجة الملوثات، فضلاً عن مناقشة جوانب التلوث العضوي والأصباغ التي تؤثر على البيئة، مع التركيز على طرق تحسين تقنيات الامتزاز.

في الفصل الثاني، يتم تقديم وصف مفصل للمواد والأدوات المستخدمة في الدراسة، بما في ذلك طرق تحضير المركبات الحيوية المعتمدة في دراستنا. يسلط هذا الفصل الضوء على المنهجيات التجريبية المتبعة لضمان الحصول على مركبات ذات فعالية عالية في عمليات الامتزاز، ويقدم

تفاصيل دقيقة حول كيفية استخدام هذه المواد في التجارب، مما يوفر صورة واضحة للعمليات المعملية المستخدمة لتحقيق الأهداف البحثية.

أما الفصل الثالث، فيركز على عرض النتائج التجريبية المستخلصة من الدراسة، مع تحليل شامل لهذه النتائج ومناقشتها بعمق. يقدم هذا الفصل تقييمًا لأداء قواعد شيف في تحسين عمليات الامتزاز وكفاءتها في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية، ويشمل مناقشة للتحديات التي تم واجهتنا خلال التجارب وطرق التغلب عليها، بالإضافة إلى تقديم استنتاجات وتوصيات مبنية على البيانات العلمية لدعم الجهود المستقبلية في هذا المجال.

من خلال هذه الأطروحة، نأمل أن نساهم في تعزيز الفهم العلمي للطرق المستخدمة في معالجة الملوثات البيئية، مستفيدين من الإمكانيات التي تقدمها المركبات الحيوية مثل قواعد شيف. يشكل هذا العمل دعوة لتكثيف الجهود البحثية في هذا الاتجاه، مع التركيز على تحسين الابتكارات التقنية التي توفر حلولاً بيئية فعالة ومستدامة لمواجهة تحديات التلوث المعاصر.

الفصل الأول

الجزء النظري

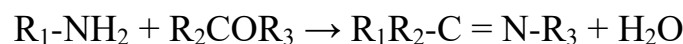
1.1 تمهيد

يشكل الفصل الأول من هذه الأطروحة الحجر الأساس في بناء الإطار النظري المتين للدراسة، حيث يتناول المفاهيم الأساسية والمحورية في البحث العلمي المطروح. نبدأ بتسليط الضوء على قواعد شيف، التي تمثل نوعاً فريداً من المركبات العضوية التي اكتسبت أهمية كبيرة في مجال الكيمياء العضوية بسبب تركيبها الجزيئي الفريد وقدرتها على التفاعل بطرق متنوعة. ثم نتقدم بعد ذلك لاستكشاف الملوثات العضوية، مع التركيز الخاص على الأصباغ، حيث يتطلب التعامل معها فهماً شاملاً للأساليب والتقنيات الحديثة لإدارتها بفعالية. كما يستعرض الفصل أيضاً عملية الامتزاز، التي تُعتبر من التقنيات الفعالة في إزالة الملوثات من البيئات المائية والهوائية، مشيرين إلى كيف يمكن لهذه العملية أن توفر حلاً مبتكرة لتنقية المواد الكيميائية من الشوائب والملوثات. وايضا نستعرض بعد ذلك استخدام قواعد شيف كوسيلة مبتكرة في الامتزاز، مسلطين الضوء على دور الشيتوزان، وتطبيقاته العملية في إزالة الملوثات العضوية، مما يسهم في تعزيز فعالية تقنيات المعالجة البيئية. كما تم تقديم مراجعة شاملة لـ الدراسات السابقة، مما يوفر فهماً أعمق للتطورات العلمية الحالية والتحديات المستقبلية في هذا المجال، وبالتالي توجيه الأبحاث المستقبلية نحو ابتكارات جديدة.

2.1 قواعد شيف

1.2.1 تعريف قواعد شيف

قاعدة شيف هي نوع من المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة وظيفية ذات رابطة مزدوجة بين الكربون و النيتروجين (C = N) [6]. والتي تتشكل من تفاعل تكثيف بين أمين أولي ومركب كربوني، عادةً ألدهيد أو كيتون [7]. تم تسمية قواعد شيف نسبة للكيميائي الألماني هوغو شيف (Hugo Schiff)، والذي وصف تركيب وخصائص قواعد شيف لأول مرة في أواخر القرن التاسع عشر (1864) [8]، تُعرف أيضاً باسم الأنيلات (Anils)، الأزوميثينات (Azomethenes)، الإيمينات (Imines)، والبنزانيلات (Benzanils)، قد يُطلق عليها أيضاً اسم بنزليدين أنيلين (Benzyldineaniline)، وتُسمى الكيتمينات (Kitimines) إذا كانت مشتقة من الكيتونات، أو الألديمينات (Aldimines) إذا كانت مشتقة من الألديهيدات. يمكن تمثيل التفاعل العام على النحو التالي [9]:



حيث R_1 و R_2 و R_3 هي بدائل عضوية أو ذرات هيدروجين.

2.2.I استخدام قواعد شيف

قواعد شيف لديها مجموعة متنوعة من التطبيقات في الأنظمة البيولوجية كمضاد للبكتيريا، ومضاد للسُّل، ومضاد للسرطان، ومضاد للأورام [10]، كما تم تطبيقها على نطاق واسع في مجالات مختلفة من الكيمياء، بما في ذلك الحفز، علم المواد، وكيمياء التنسيق لقدرتها على تكوين معقدات ذات أيونات معدنية اي قدرتها على التقاط الأيونات المعدنية، مما يجعل روابطها قيمة في مركبات التنسيق [11]. بالإضافة إلى انها تلعب دوراً هاماً في الكيمياء التحليلية والصناعية حيث أنها تستخدم لمقاومة تآكل المعادن وصناعة الأدوية والطب [12]، يمكن لقواعد شيف أيضاً أن تعرض خصائص بصرية وإلكترونية فريدة، مما يجعلها مفيدة في مجالات مثل أجهزة الاستشعار، والتألق الضوئي، والأجهزة الإلكترونية الضوئية [13]، ايضاً لها تطبيق واسع في مجال معالجة المياه بفضل قدرتها الكبيرة على تعقيد المعادن الانتقالية، لا سيما في استعادة الاصباغ والمعادن الثقيلة في النفايات الصناعية السائلة الضارة أو العناصر المشعة في النفايات النووية. بشكل عام، تعتبر قواعد شيف مركبات مهمة لها خصائص وتطبيقات متنوعة، وقد تمت دراسة تركيبها وتفاعلاتها على نطاق واسع في مجال الكيمياء العضوية [14].

3.I الملوثات العضوية

الملوثات العضوية هي مركبات كيميائية تحتوي على ذرات الكربون المرتبطة بذرات الهيدروجين، وغالبًا ما تكون مع عناصر أخرى مثل الأكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات. توجد هذه الملوثات عادة في مختلف العمليات الصناعية والأنشطة الزراعية والأنشطة البشرية، ويمكن أن يكون لها آثار ضارة على البيئة وصحة الإنسان والنظم البيئية. وفيما يلي بعض الأمثلة على الملوثات العضوية:

1.3.I الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء الاحتراق غير الكامل للمواد العضوية، مثل الوقود الأحفوري والخشب. غالبًا ما تكون موجودة في انبعاثات المركبات والعمليات الصناعية والتربة الملوثة. ومن المعروف أن العديد من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مسرطنة ويمكن أن تسبب أيضًا مشاكل في الجهاز التنفسي والنمو [15].

2.3.I المركبات العضوية المتطايرة (VOCs) Volatile Organic Compounds

المركبات العضوية المتطايرة هي مجموعة من المواد الكيميائية العضوية التي يمكن أن تتبخر بسهولة في الهواء عند درجة حرارة الغرفة، وهي تنبعث من مصادر مختلفة، بما في ذلك العمليات الصناعية وعوادم المركبات واستخدام المنتجات المنزلية. يمكن أن تساهم المركبات العضوية المتطايرة في تلوث الهواء وتكوين الضباب الدخاني ومشاكل الجهاز التنفسي [16].

3.3.I المركبات العضوية الكلورية Chlorinated Organic Compounds

تشمل المركبات العضوية الكلورية مواد مثل المذيبات الكلورية، والمبيدات الحشرية الكلورية، وثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCBs). بعض هذه المركبات ثابتة ومترابطة بيولوجيًا وسامة. على سبيل المثال، تم ربط مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور بالتأثيرات الضارة على الحياة البرية وصحة الإنسان [17].

4.3.I المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب Pesticides and Herbicides

هذه هي المواد الكيميائية المستخدمة للسيطرة على الآفات والأعشاب الضارة في الزراعة وغيرها من الأماكن. تم تصميم بعض المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب لتتحلل بسرعة، لكن البعض الآخر يمكن أن يستمر في البيئة ويشكل مخاطر على الكائنات غير المستهدفة ونوعية المياه [18] [19].

5.3.I اختلال الغدد الصماء Endocrine Disruptors

يمكن أن تتداخل المركبات المسببة لاضطرابات الغدد الصماء مع الأنظمة الهرمونية في الكائنات المائية والبشر. مما يؤدي إلى تأثير هذه الملوثات على العملية الانجابية والتنموية. وتشمل بعض المواد الكيميائية الصناعية والملدنات [19].

5.3.I الأدوية ومنتجات العناية الشخصية Pharmaceuticals and Personal Care (PPCPs) Products

تشمل PPCPs الأدوية ومستحضرات التجميل وغيرها من المنتجات التي يستخدمها البشر ثم تجد طريقها إلى البيئة من خلال مياه الصرف الصحي، وجودها في المسطحات المائية يؤثر على النظم الإيكولوجية المائية [20].

6.3.I البنزين والتولوين والإيثيل بنزين والزيلين Benzene, Toluene, Ethylbenzene, (BTEX) and Xylenes

هذه مركبات عضوية متطايرة توجد عادة في المنتجات البترولية، وانبعثات المركبات، والعمليات الصناعية. ويمكن أن تساهم في تلوث المياه والهواء على حد سواء وتشكل مخاطر صحية على البشر [21].

7.3.I الأصباغ Dyes

الأصباغ الاصطناعية المستخدمة في مختلف الصناعات، بما في ذلك المنسوجات والبلاستيك، يمكن أن تحتوي على مواد كيميائية ضارة، يؤدي التخلص غير السليم من مياه الصرف الصحي المحتوية على الصبغة إلى تلوث المياه وآثار بيئية ضارة [22].

1.7.3.I تاريخ وأهمية الأصباغ

تتمتع الأصباغ بتاريخ غني يمتد عبر الثقافات والحضارات. يعود استخدام الأصباغ إلى العصور القديمة، كان لها أهمية كبيرة في المجتمعات البشرية لعدة أسباب: التعبير الثقافي، الفن والجماليات، المنسوجات والملابس وغيرها [23]. استمرت الأصباغ في التأثير على كيفية تعبير الإنسان عن نفسه وإبداعه واتصاله بالعالم حوله، وامتدت إلى ما هو أبعد من الجماليات، لقد تشابكت مع نسيج التاريخ البشري والثقافة والتقدم العلمي، من لوحات الكهف إلى الصناعة الحديثة [24].

2.7.3.I تكوين الأصباغ

الأصباغ عادة ما تكون جزيئات عضوية معقدة تحتوي على مكونين رئيسيين: الكروموفور والأوكسوكروم. حيث تعد الكروموفور حاملات الألوان مسؤولة عن لون الجزيء وتتضمن مجموعات كيميائية مثل $N=O$ ، و $C=C$ ، و $C=O$. أما الأوكسوكروم هي مجموعات وظيفية تعمل على تعديل خصائص امتصاص الضوء للجزيء وتشمل مجموعات $-OH$ ، و $-NH_2$ ، وايضا مجموعة $-COOH$ [25].

3.7.3.I تطبيقات الأصباغ

تجد الأصباغ تطبيقات في مجموعة واسعة من الصناعات التي تستخدم التقنيات المتقدمة.

صناعة النسيج: تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعة النسيج لتلوين الأقمشة والمواد. وتعد هذه الصناعة من أكبر مستهلكي الأصباغ على مستوى العالم [26].

دباغة الجلود: تستخدم الأصباغ في عمليات دباغة الجلود لإضافة اللون واللمسة النهائية للمنتجات الجلدية [27].

صناعة الورق: تستخدم الأصباغ لتعزيز المظهر البصري للمنتجات الورقية [28].

معالجة الأغذية: تستخدم الأصباغ أحياناً لتلوين المنتجات الغذائية [29].

البلاستيك ومستحضرات التجميل والمطاط: تُستخدم الأصباغ في هذه الصناعات لإضافة اللون إلى مجموعة متنوعة من المنتجات [30][31].

الطباعة: تستخدم الأصباغ في تركيبات الحبر لأغراض الطباعة [32].

4.7.3.I تصنيف الاصباغ

يمكن تصنيف الأصباغ بطرق مختلفة بناءً على معايير مختلفة، مثل تركيبها الكيميائي وتطبيقها ومصدرها وثبات اللون والمزيد. فيما يلي تصنيف الأصباغ على أساس تركيبها الكيميائي والذي يتم تحديده من خلال ترتيب الذرات داخل جزيء الصبغة [33]. يعرض **جدول 1.I** تصنيف الاصباغ حسب التركيب الكيميائي.

جدول 1.I. تصنيف الاصباغ.

المرجع	امثلة	المجموعة الوظيفية	التركيب الكيميائي	التصنيف
[34] [35]	Methyl Orange, Direct Yellow 12	-N=N-	مركبات الأزو	أصباغ الأزو Azo Dyes
[36] [37]	Alizarin, Disperse Red 11	C ₆ H ₄ -CHO	مشتقات الأنثراكينون	أصباغ الأنثراكينون Anthraquinone Dyes
[38] [39]	Phthalocyanine Blue, Green, Red	-C ₆ N ₄ -	مجمعات الفتالوسيانين	أصباغ الفتالوسيانين Phthalocyanine Dyes
[40]	Malachite	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ -	مشتقات ثلاثي	أصباغ ثلاثي فينيل ميثان

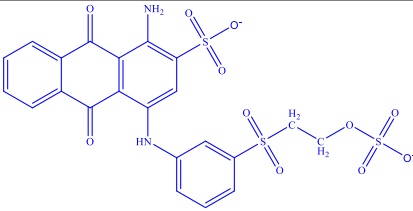
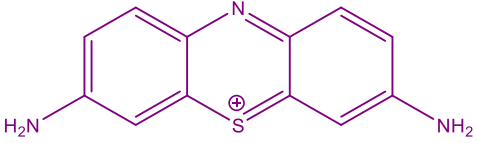
[41]	Green, Crystal Violet		فينيل ميثان	Triphenylmethane Dyes
[42]	Rhodamine B, Fluorescein	-C ₆ H ₄ O ₂ -	مشتقات الزائنين	أصباغ الزائنين Xanthene Dyes
[44]	Nitroso R Salt, Nitroso Beta-	-NO-	مركبات نيتروسو	أصباغ نيتروسو Nitroso Dyes
[45]	Naphthol			
[46]	Indigo, Tyrian Purple	-C ₈ H ₄ N-	المركبات النيلية	الأصباغ النيلية Indigoid Dyes
[48]	Quinizarin, Benzoquinone	O=	مشتقات الكينون	أصباغ الكينون Quinone Dyes
[49]				
[50]	XTT, Formazan Dyes	=N-N=	مركبات فورمازان	أصباغ فورمازان Formazan Dyes
[51]				
[52]	Cy3, Cy5, Indocyanine Green	C ₆ H ₄ - N=CH- -C ₆ H ₄ N=CH-	مركبات السيانين	أصباغ السيانين Cyanine Dyes
[53]				

هذه أمثلة لفئات الصبغة المعتمدة على التركيب الكيميائي بصفة عامة، نذكر على وجه الخصوص الصبغات التي استعملناها في دراستنا التطبيقية جدول 2.I.

- الصبغة التفاعلية الزرقاء 19 (Reactive Blue 19) وهي عبارة عن صبغة اصطناعية انيونية الشحنة و تنتمي الى عائلة الأنثراكينون [54] [55].
- الثيونين (Thionine) عبارة عن صبغة تفاعلية اصطناعية كاتيونية الشحنة و تحتوي على تركيب حلقة الفينوثيرازين [56].

كلاهما من ابرز الأصباغ الاصطناعية الأكثر استخدامًا على نطاق واسع في صناعة النسيج لصبغ الأقمشة والجلود، بسبب خصائصهما المميزة كقابلية الذوبان في الماء، وسهولة الاستخدام، ومقاومة التدهور بسبب هيكلها [57][58].

جدول 2.I. خصائص صبغة RB19 و Thionine.

اسم الصبغة	الصبغة التفاعلية الزرقاء 19	الثيونين
الاسم العلمي	Reactive Blue 19	Thionine (3,7-diamino-5-phenothiazinium)
اختصار الاسم	RB19	Th
الصيغة الجزيئية	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	$C_{12}H_{10}ClN_3S$
λ_{max} (nm)	594	569
الكتلة المولية	626.54 g/mol	263.75 g/mol
الصيغة المفصلة		

5.7.3.I الآثار السامة للأصباغ

يمكن أن يكون للأصباغ، وخاصة الاصطناعية منها، مستويات متفاوتة من السمية والأثر البيئي. تعتمد السمية المحتملة للأصباغ على عوامل مثل تركيبها الكيميائي وتركيزها وطريق التعرض وعمليات الصباغة المحددة المستخدمة. وفيما يلي بعض الآثار السمية المحتملة للأصباغ:

1 التأثيرات على صحة الإنسان:

تهيج الجلد: يمكن لبعض الأصباغ أن تسبب تهيج الجلد أو الحساسية عند ملامستها للجلد بشكل مباشر [59].

تهيج الجهاز التنفسي: استنشاق جزيئات الصبغة أو الأبخرة أثناء عمليات الصباغة يمكن أن يؤدي إلى تهيج الجهاز التنفسي [60].

السرطنة: ارتبطت بعض الأصباغ بتأثيرات مسرطنة. على سبيل المثال، يمكن أن تتحلل أصباغ الأزو في بعض الأحيان إلى أمينات عطرية تعتبر مسرطنة [61].

الطفرات: بعض الأصباغ لديها القدرة على إحداث طفرات جينية [62].

اضطراب الغدد الصماء: وجد أن بعض الأصباغ الاصطناعية تظهر تأثيرات اختلال الغدد الصماء، مما يؤثر على التوازن الهرموني [63]، حيث يمكن أن تتداخل المركبات المسببة لاضطرابات الغدد الصماء مع الأنظمة الهرمونية في الكائنات المائية والبشر. مما يؤدي الى تأثير هذه الملوثات على العملية الانجابية والتنموية. وتشمل بعض المواد الكيميائية الصناعية والملدنات [19].

2. التأثيرات البيئية:

تلوث المياه: يمكن أن يؤدي التخلص غير السليم من مياه الصرف الصحي المحتوية على الصبغة إلى تلوث المياه. يمكن للأصباغ أن تقلل من تغلغل الضوء في المسطحات المائية، مما يؤدي إلى تعطيل النظم البيئية المائية [64].

السمية للحياة المائية: يمكن أن تكون بعض الأصباغ سامة للكائنات المائية، مما يؤثر على نموها وتكاثرها وبقائها [65].

التراكم الحيوي: يمكن أن تتراكم بعض الأصباغ أو منتجات تحللها في أنسجة الكائنات الحية، مما قد يدخل في السلسلة الغذائية [66].

تعطيل الكائنات الحية الدقيقة في التربة: يمكن أن تؤثر مياه الصرف الصحي المحتوية على الصبغة على صحة التربة والكائنات الحية الدقيقة عند استخدامها للري أو امتصاصها من خلال التربة [67].

3. تأثير النظام البيئي:

التأثير على الطحالب: يمكن أن يساهم تلوث الصبغة في المسطحات المائية في اختلال توازن العناصر الغذائية وتعزيز نمو الطحالب المفرط، مما يؤدي إلى تكاثر الطحالب الضارة واستنفاد الأكسجين [68].

فقدان التنوع البيولوجي: يمكن أن تؤدي سمية الحياة المائية إلى تعطيل النظم البيئية وتؤدي إلى انخفاض التنوع البيولوجي [69].

للتخفيف من آثار السمية المحتملة للأصباغ، يمكن اتخاذ عدة تدابير:

التنظيم والامتثال: تضع الحكومات والهيئات التنظيمية مبادئ توجيهية لاستخدام وتصريف الأصباغ لتقليل الآثار البيئية والصحية.

الاستبدال: يمكن استخدام بدائل أكثر أمانًا، مثل الأصباغ الطبيعية أو الأصباغ الاصطناعية الصديقة للبيئة، لتقليل السمية [70].

معالجة النفايات السائلة: يمكن للصناعات تنفيذ طرق فعالة لمعالجة مياه الصرف الصحي لإزالة الملوثات الصبغية قبل تصريفها في المسطحات المائية [71].

من المهم ملاحظة أنه يتم إحراز تقدم لتطوير عمليات الصباغة الصديقة للبيئة وبدائل الصبغة الأكثر أمانًا لتقليل الآثار السلبية للأصباغ على صحة الإنسان والبيئة.

4.I الامتزاز

الامتزاز هو ظاهرة سطحية تلتصق فيها الذرات أو الأيونات أو جزيئات السائل (السائل أو الغاز) بسطح المادة الصلبة أو السائلة [72][23] تحدث هذه العملية بسبب قوى التجاذب بين المادة الممتزة (المادة التي يتم امتزازها) والمادة الممتزة (المادة ذات السطح الذي يحدث فيه الامتزاز). يتم استخدام الامتزاز بشكل شائع في العديد من التطبيقات، بما في ذلك معالجة المياه ومياه الصرف الصحي، وتنقية الغاز، والتحفيز، وأكثر من ذلك [73][74].

1.4.I أنواع الامتزاز

هناك نوعان رئيسيان من الامتزاز:

1.14.I الامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption/ Physisorption)

يتضمن الامتزاز الفيزيائي قوى فان دير فالس بين المادة المازة والممتزة، عادة ما يكون قابلاً للعكس ويحدث عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا. يمكن أن يؤدي الامتزاز الفيزيائي إلى تراكم طبقة أحادية أو متعددة الطبقات من الجزيئات الممتزة على سطح المادة المازة. تتأثر قدرة الامتزاز بعوامل مثل درجة الحرارة والضغط ومساحة السطح [73].

2.1.4.I الامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption/ Chemisorption)

في الامتزاز الكيميائي يتم تشكيل روابط كيميائية أقوى (تساهمية أو أيونية) بين المادة المازة والممتزة. غالبًا ما يكون أكثر تحديدًا من الامتزاز الفيزيائي ويمكن أن يؤدي إلى تكوين مركبات

كيميائية جديدة. يميل الامتزاز الكيميائي إلى أن يكون لا رجعة فيه ويتطلب طاقات تنشيط أعلى مقارنة بالامتزاز الفيزيائي [73].

2.4.I العوامل المؤثرة على مدى الامتزاز

يتأثر مدى الامتزاز، سواء كان فيزيائياً أو كيميائياً، بعدة عوامل تحدد مدى فعالية التصاق الجزيئات أو الأيونات بسطح المادة الممتزة. وتلعب هذه العوامل دوراً حاسماً في كفاءة عمليات الامتزاز وتطبيقاتها العملية. وفيما يلي بعض العوامل الرئيسية التي تؤثر على مدى الامتزاز:

• التركيز الأولي للامتصاص:

يؤثر تركيز المادة الممتزة في المحلول على القوة الدافعة للامتزاز. يمكن أن تؤدي التراكيز الأولية الأعلى إلى زيادة الامتزاز حتى يحدث تشبع مواقع الامتزاز [23].

• درجة حرارة:

تؤثر درجة الحرارة على عملية الامتزاز من خلال التأثير على الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة [75].

يمكن أن تؤدي درجات الحرارة المرتفعة إلى تعزيز الامتزاز من خلال زيادة الحركة الجزيئية والاصطدامات الأكثر تكراراً مع مواقع الامتزاز [76].

• الرقم الهيدروجيني للمحلول :

يؤثر الرقم الهيدروجيني للمحلول على الشحنة السطحية لكل من المادة المازة والممتزة [77].

يمكن لظروف الرقم الهيدروجيني الأمثل أن تعزز التفاعلات الكهروستاتيكية بين المادة الممتزة والممتزة [72].

• جرعة الممتزات:

زيادة كمية الممتزات تؤدي عموماً إلى زيادة قدرة الامتزاز. لان المزيد من الممتزات يوفر مساحة سطح أكبر لحدوث الامتزاز [77].

• طبيعة الممتزات وحجم الجسيمات:

يؤثر التركيب الكيميائي والحجم والشكل لكل من المادة المازة والممتزة على الامتزاز، كما يعد التوافق بين السطح الممتز والممتز أمرًا بالغ الأهمية للربط الفعال. بينما تلعب أحجام الجسيمات الأصغر دورًا مهمًا في تحسين حركية الامتزاز عن طريق تقليل قيود الانتشار، يتم الوصول إلى التوازن بسرعة أكبر مع الجزيئات الأصغر [78].

• مساحة سطح الممتزات:

مساحة السطح الأعلى المزيد من المواقع لحدوث الامتزاز، مما يؤدي إلى زيادة قدرة الامتزاز [79]. ويمكن القول ان قدرة الامتزاز تتناسب بشكل مباشر مع مساحة سطح المادة الممتزة. أي أن المواد ذات المساحات السطحية الأكبر تكون أكثر فعالية في امتزاز الجزيئات [80]

• وقت الاتصال (مدة التلامس):

تؤثر مدة التلامس بين المادة الممتزة والممتزة على توازن الامتزاز. تسمح أوقات الاتصال الأطول لمزيد من الجزيئات الممتزة بالتفاعل مع مواقع الامتزاز المتاحة [81].

بالإضافة إلى عوامل أخرى مثل نقاء السطح ونظافته لان السطح الممتص النقي يوفر مواقع أكثر نشاطًا للامتزاز. أيضا عامل التحريك أو الخلط يمكن أن يساعد تحريك السائل في الحفاظ على تركيز أعلى من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، مما يعزز معدل الامتصاص [82]. وجود أيونات أو جزيئات أخرى في المحلول يمكن أن يتنافس على مواقع الامتزاز. وهذا يمكن أن يقلل من مدى الامتزاز عن طريق الحد من توافر المواقع. بالنسبة لامتصاص الطور الغازي، يؤدي الضغط المتزايد بشكل عام إلى تعزيز الامتزاز بسبب زيادة تركيز جزيئات الغاز الملامسة لسطح المادة المازة [83].

يعد فهم هذه العوامل أمرًا بالغ الأهمية عند تصميم عمليات الامتزاز لمختلف التطبيقات، حيث يمكن أن تؤثر بشكل كبير على كفاءة وفعالية نظام الامتزاز.

5.I استخدام قاعدة شيف لامتزاز الملوثات العضوية (الاصباغ)

بما ان قواعد شيف يتم تصنيعها عن طريق تفاعل تكثيف مركب الكربونيل (ألدهيد أو كيتون) مع أمين اولي تحت التقطير، فان العديد من الدراسات الحديثة استخدمت مركب الشيتوزان لتوليف قواعد شيف واستخدامه كمادة مازة للاصباغ.

1.5.I تعريف الشيتوزان

الشيتوزان هو بوليمر حيوي مشتق من الكيتين، هذا البوليمر طبيعي يوجد بكثرة في قشريات مثل الجمبري وسرطان البحر، وكذلك في جدران خلايا الفطريات. يتميز الشيتوزان بمجموعة واسعة من التطبيقات في مختلف المجالات بسبب خصائصه الفريدة وتوافقه الحيوي. يتم استخدامه في صناعات تتراوح من الزراعة والغذاء إلى الطب والعلاج البيئي.

2.5.I التركيب الكيميائي

الشيتوزان عبارة عن عديد السكاريد الخطي يتكون من وحدات متكررة من الجلوكوزامين و-N-أسيتيل الجلوكوزامين، والتي ترتبط ببعضها بواسطة روابط جليكوسيدية β -1,4. تحدد درجة نزع الأسيتيل (DD) نسبة بقايا الجلوكوزامين الموجودة في بنية الشيتوزان، وتؤثر بشكل كبير على خصائصه [84].

3.5.I خصائص الشيتوزان وتطبيقاته

قابل للتحلل الحيوي: الشيتوزان قابل للتحلل الحيوي، مما يعني أنه يمكن تحلله بالعمليات الطبيعية، مما يجعله صديقاً للبيئة [85].

متوافق حيويًا: الشيتوزان تتحمله الكائنات الحية جيدًا ويستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الطبية مثل التئام الجروح، وتوصيل الأدوية، وهندسة الأنسجة [86].

مضاد للميكروبات ومضاد للفطريات: يمتلك الشيتوزان خصائص مضادة للميكروبات والفطريات، مما يجعله مفيداً في حفظ الأغذية والزراعة والتطبيقات الطبية [87].

قدرة الامتزاز: يحتوي على مجموعتي الهيدروكسيل (OH^-) والأمينية (NH_2^-) في صيغته الكيميائية مما يجعله فريد من نوعه ومميز [88]، يمكن استخدام هذه المجموعات الوظيفية الفريدة بشكل فعال لالتقاط أنواع مختلفة من ملوثات المياه مثل الأصباغ، والأيونات المعدنية [89]. ومع ذلك، فإن تطبيق الشيتوزان Cs غير المعدل في معالجة مياه الصرف الصحي لا يزال محدوداً بسبب قابلية ذوبان Cs في البيئات الحمضية الشديدة، وقابلية الارتشاح الكبيرة، وانخفاض المساحة السطحية [90].

تشكيل الفيلم: يمكن أن يشكل الشيتوزان أفلاماً شفافة ذات خصائص ميكانيكية جيدة، مما يجعله مفيداً في تطبيقات التعبئة والتغليف والطلاء [91].

حساس للأس الهيدروجيني: الشيتوزان حساس للأس الهيدروجيني ويمكن أن يخضع لتغيرات هيكلية استجابة لتغيرات الأس الهيدروجيني، مما يسمح بتطبيقات الإطلاق الخاضعة للرقابة.

6.I الدراسات السابقة

* قامت **NN Abd Malek** وزملائها من تصنيع مركب حيوي مغناطيسي جديد، **Chi-Gly/FA/Fe₃O₄**، بنجاح من خلال نهج التركيب المباشر الذي يتضمن الشيتوزان المغناطيسي **(Chi)**، وجزيئات مسحوق الرماد المتطاير **(FA)**، وتكوين قاعدة شيف اللاحقة مع الجليوكسال **(Gly)**، تمت دراسة فعالية **Chi-Gly/FA/Fe₃O₄** كمادة مازة لإزالة صبغة الأزو الأيونية التفاعلية البرتقالية **16 (RO16)** من البيئات المائية، و تحديد قدرة الامتزاز القصوى لصبغة **RO16** على **112.5mg/g** عند **40** درجة مئوية. كما تم استنتاج أن عملية الامتزاز تتبع حركية الرتبة الثانية الزائفة **(PSO)** ونموذج فروندليتش **[88]**

* وفي دراسة ثانية **I. Risha Achaiah** و فريقها قامت بتصنيع مادة جديدة شيتوزان- قاعدة شيف أساسها البيرازول باستخدام **5-أزيدو-3-ميثيل-1-فينيل-H1-بيرازول-4-كربالديهيد** وتم تشغيلها باستخدام جسيمات **Fe₃O₄-MoS₂** النانوية، فعالية هذه المادة تمت من خلال دراسة امتزاز أيونات المعادن، ذكرت الدراسة أن الحد الأقصى لقدرات الامتزاز تبلغ **200mg/g** لـ **Cr(VI)** و **125mg/g** لـ **Cu(II)**. اتبعت آلية الامتزاز حركية الدرجة الثانية الزائفة، والتزمت درجة حرارة الامتزاز بنموذج لانجمير، مما يشير إلى عملية امتزاز أحادية الطبقة **[89]**.

* في دراسة اخرى قام **عبد الله رغيوة** وزملائه بتصنيع مركب الشيتوزان-جليوكسال **ZnO/Fe₃O₄** المغناطيسي المتشابك الأساسي **(CS-G/Fe₃O₄)**، تم تقييم المادة المركبة الناتجة لفعاليتها في إزالة الصبغة العضوية وهي صبغة الأزرق التفاعلي **19 (RB19)**. اتبعت حركية الامتزاز نموذج الدرجة الثانية الزائفة، في حين تم وصف نتائج التوازن بشكل جيد من خلال نموذج فروندليتش. تم تحديد قدرة الامتزاز القصوى لـ **CS-G/ZnO/Fe₃O₄ NPs** لـ **RB19** على **363.3mg/g** عند **60** درجة مئوية **[90]**

* وتركز دراسة **Samuel Adeolu Olugbemi** على استخدام مادة تسمى كيتوزان-بيرول-2-كربوكسالديهيد قاعدة شيف **(CPCSB)** لإزالة المواد الضارة مثل أيون الكروم **(Cr²⁺) (II)** وأيون الرصاص **(Pb²⁺) (II)** من مياه الصرف الصحي. ووجد البحث أن كفاءة إزالة أيونات الكروم **(Cr²⁺)** والرصاص **(Pb²⁺)** تزداد مع زيادة وقت التلامس وجرعة المادة المازة حتى الوصول إلى التوازن تم تحديد الظروف المثلى لأقصى قدر من الامتزاز: **100** دقيقة لأيون الكروم **(Cr²⁺)** و **80** دقيقة لأيون الرصاص **(Pb²⁺)**، مع كفاءة إزالة **96.69%** و **97.95%** على التوالي، كما لعبت مستويات

الأس الهيدروجيني دورًا حاسمًا في عملية الإزالة، حيث كان pH=8 هو الأمثل لأيون Cr^{2+} (كفاءة إزالة 77.45%) pH=6 لأيون Pb^{2+} (كفاءة إزالة 97.85%)، أثبتت الدراسة أن مادة CPCSB كانت فعالة في امتزاز أيونات المعادن الثقيلة، مع كفاءة إزالة 97.43% لـ Cr^{2+} و 95.79% لـ Pb^{2+} عندما كانت الجرعة 2.0 g [92].

الفصل الثاني

الأدوات والمواد

المستعملة

1.II تمهيد

الفصل الثاني من الأطروحة يُعد جزءًا حيويًا يتناول المواد والأدوات الأساسية المستخدمة في الدراسة، حيث يقدم وصفًا دقيقًا للعمليات التجريبية المتبعة. يبدأ الفصل بشرح طرق تحضير المواد الكيميائية والمركبات الحيوية، مع التركيز على إجراءات تحضير البنزوين والسليولوز والمركبات الحيوية مثل $CS/Benz/FA/Fe_3O_4$ ، و $CS/Benz/CLS/Fe_3O_4$ ، و $CS-CY/Benz/Fe_3O_4$.

بعد ذلك، يُفرد الفصل مساحة للتوصيف والتحليل باستخدام الأدوات المتقدمة، كما يتناول تصميم التجارب ودراسة الامتزاز الدفعي أو بالدفعات، موضحةً المنهجيات المتبعة في تقييم فعالية المواد في إزالة الملوثات من المحاليل المائية. تم استخدام برنامج Expert Design Box-Behnken و RSM (تصميم استجابة السطح) لتصميم التجارب وتحليل أدائها، مما يساهم في تقديم نهج منظم وموثوق لتقييم فعالية المواد المحضرة.

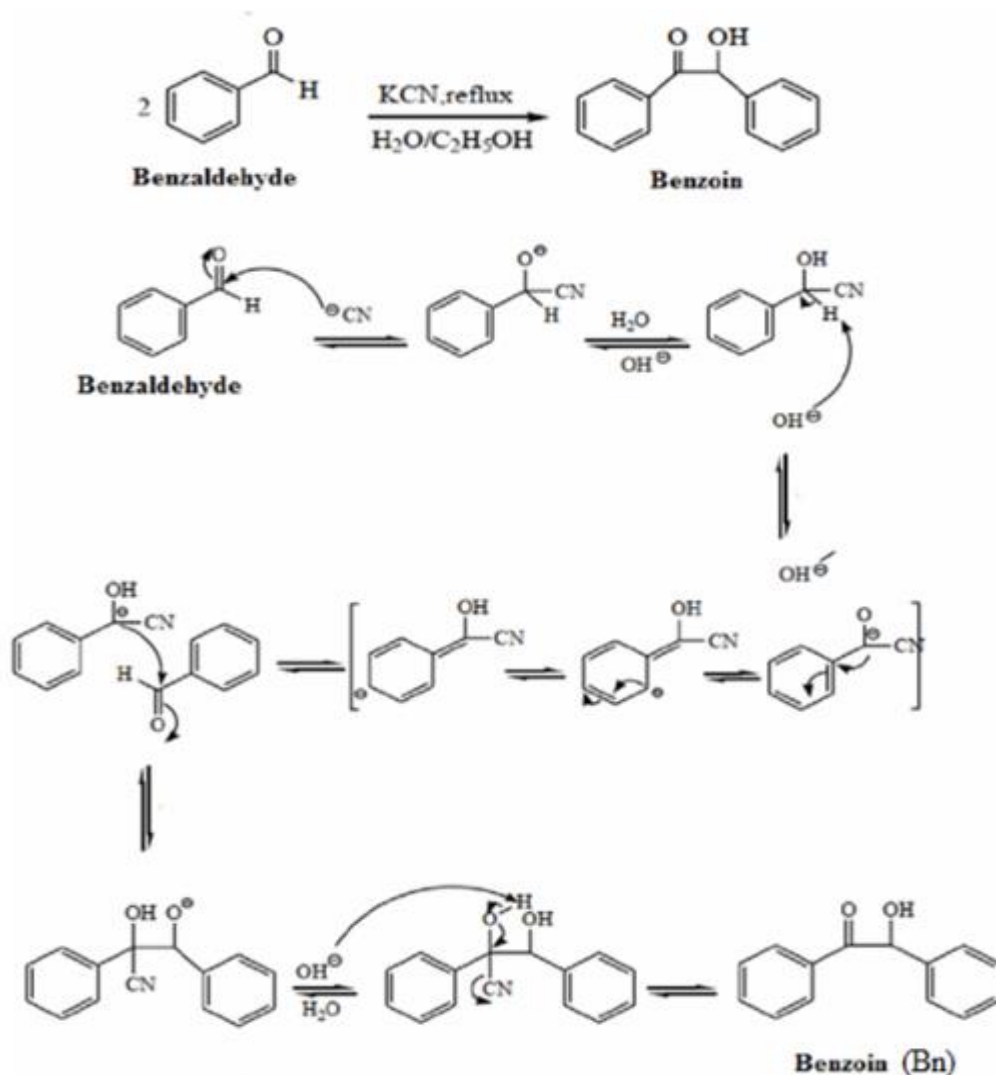
يهدف هذا الفصل إلى تقديم الأساس الضروري لفهم النتائج التجريبية المعروضة في الفصل الثالث، مما يساهم في تحقيق أهداف البحث وتعزيز المعرفة العلمية حول استخدام المواد والمركبات الحيوية في معالجة الملوثات.

2.II المواد المستعملة:

تم الحصول على الرماد المتطاير Fly ash (FSH) من محطة الطاقة الحرارية في كابار، كالنج، سيلانجور، ماليزيا. تم إخضاع (FSH) لعملية غسيل باستخدام الماء المقطر للتخلص من المواد القابلة للذوبان. بعد ذلك، تم ترشيح العينة وتجفيفها عند درجة حرارة 80 درجة مئوية في الفرن طوال الليل. ثم غربلته لتحقيق أحجام جسيمات تبلغ $250 \leq$ ميكرومتر. تم الحصول على الطين الخام المستخدم في هذه الدراسة من جنوب الجزائر (الجلفة) وخضع لخطوات المعالجة المفصلة في الطريقة المرجعية [93]. تم شراء الشيتوزان (CS) chitosan (درجة نزع الأسيتيل $\leq 75\%$) من Sigma-Aldrich. تم شراء سداسي هيدرات كلوريد الحديد الثلاثي $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، ورباعي هيدرات كلوريد الحديد الثنائي $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ من HmbG Chemicals و Bendosen Laboratory. تم الحصول على صبغة Reactive Blue 19، وصبغة الثايونين، وحمض الأسيتيك (CH_3COOH) ، وحمض الهيدروكلوريك (HCl) ، وهيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ من R&M Chemical. التجارب أُنجزت في مختبر Biotechnology, Biomaterials and Condensed Materials في كلية التكنولوجيا، جامعة الوادي، بالجزائر.

3.II تحضير عامل الربط البنزوين Crosslinking

في دورق غليان سعته 250 ml مزودة بمكثف ارتداد، تم تحضير المحلول عن طريق إذابة 15ml (150 mmol) من بنزالدهيد في خليط يحتوي على 25 ml من الإيثانول و15ml من الماء. بعد ذلك، تمت إضافة 1.3 mg (20 mmol) من KCN بعناية إلى المحلول. وتسخينه لمدة ساعة واحدة. بعد انتهاء التفاعل، تم تبريد الناتج في حمام جليدي، مما أدى إلى راسب أبيض مصفر. تم تعريض الراسب الناتج للترشيح من خلال قمع بوخنر وغسله عدة مرات بالماء البارد لإزالة أي أثر لأيونات السيانيد بعناية. تم بعد ذلك إخضاع المنتج المنقى لإعادة التبلور من الإيثانول، مما أدى إلى تعزيز نقائه الكلي وبنيته البلورية. تم تقديم آلية تفاعل عامل الربط للبنزوين الشكل 1.II.



الشكل 1.II. آلية تفاعل عامل الربط للبنزوين.

4.II استخلاص السليلوز (CLS) Cellulose

تم استخلاص مادة السليلوز من قشور الفول السوداني وذلك عبر الخطوات التالية حيث:

تم اخذ 100g من قشور الفول السوداني والتي تم طحنها الى قطع صغيرة ثم وضعها في 1L من الماء المقطر في درجة حرارة 100 درجة مئوية لمدة 10 دقائق هذه الخطوة لازالة الشوائب والملوثات السطحية الملتصقة بالقشور، ثم تليها عدة مراحل الشكل 2.II:

❖ المرحلة القاعدية (هيدروكسيد الصوديوم)

هيدروكسيد الصوديوم هو قاعدة قوية فعالة في تحطيم الهيميسيلولوز، اما الهيميسليلوز فهو بوليمر متفرع من وحدات السكر الموجودة في جدران خلايا النباتات. لذلك تساعد المعالجة القلوية باستخدام الشروط التالية NaOH (10%, 1L, (w/v)) في تسهيل اذابة الهيميسيلولوز، مما يسهل فصله عن ألياف السليلوز. العملية تتم في دورق كروي في درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة ساعتين، نعيد العملية مرتين الى ثلاث، خلال هذه المعالجة يتم تحول اللون البني الغامق إلى اللون الأصفر.

❖ المرحلة الحمضية (حمض الهيدروكلوريك)

يستخدم حمض الهيدروكلوريك 2% HCl (w/v) في المرحلة الحمضية لتحديد أي قلويات متبقية بعد المعالجة الأساسية وإزالة اللجنين. يساعد التحمض في ترسيب اللجنين من مصفوفة السليلوز ويساعد في تحطيم أي هيميسيلولوز متبقي. تساعد الظروف الحمضية أيضاً في الحفاظ على ثبات ونقاء منتج السليلوز. من خلال الجمع بين هذه المراحل، فإن الهدف هو إزالة الهيميسيلولوز واللجنين بشكل انتقائي مع الحفاظ على ألياف السليلوز. ينتج عن هذه العملية منتج السليلوز المنقى المناسب لمختلف التطبيقات.

❖ مرحلة التبييض

تساعد مرحلة التبييض عند 80 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة تحت التحريك القوي باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم (2% بالوزن من NaOCl 1:5 (V/V)) على تحسين بياض السليلوز وإزالة أي شوائب متبقية. تم تكرار هذا العملية مرتين. تم ترشيح السليلوز من المبيض، وغسله عدة مرات باستخدام ماء مقطر لتحديد الرقم الهيدروجيني، وتجفيفه عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. وبذلك يكون الناتج عبارة عن سليلوز.

❖ تحويل السليلوز الى نانوسليلوز

التحلل المائي الحمضي هو طريقة كيميائية تستخدم على نطاق واسع لإنتاج النانوسليلوز. تضمنت هذه العملية معالجة ألياف السليلوز بحمض قوي وهو حمض الكبريتيك (H_2SO_4) تركيزه 60% وعند $60^{\circ}C$ لمدة اربع ساعات مع التحريك المستمر والقوي، لتحطيم بنية السليلوز إلى مكونات نانوية. يعتبر التحلل المائي الحمضي فعال بشكل خاص في شق الروابط الجليكوسيدية في المناطق غير المتبلورة من السليلوز، مما يؤدي إلى تكوين ألياف نانوية.

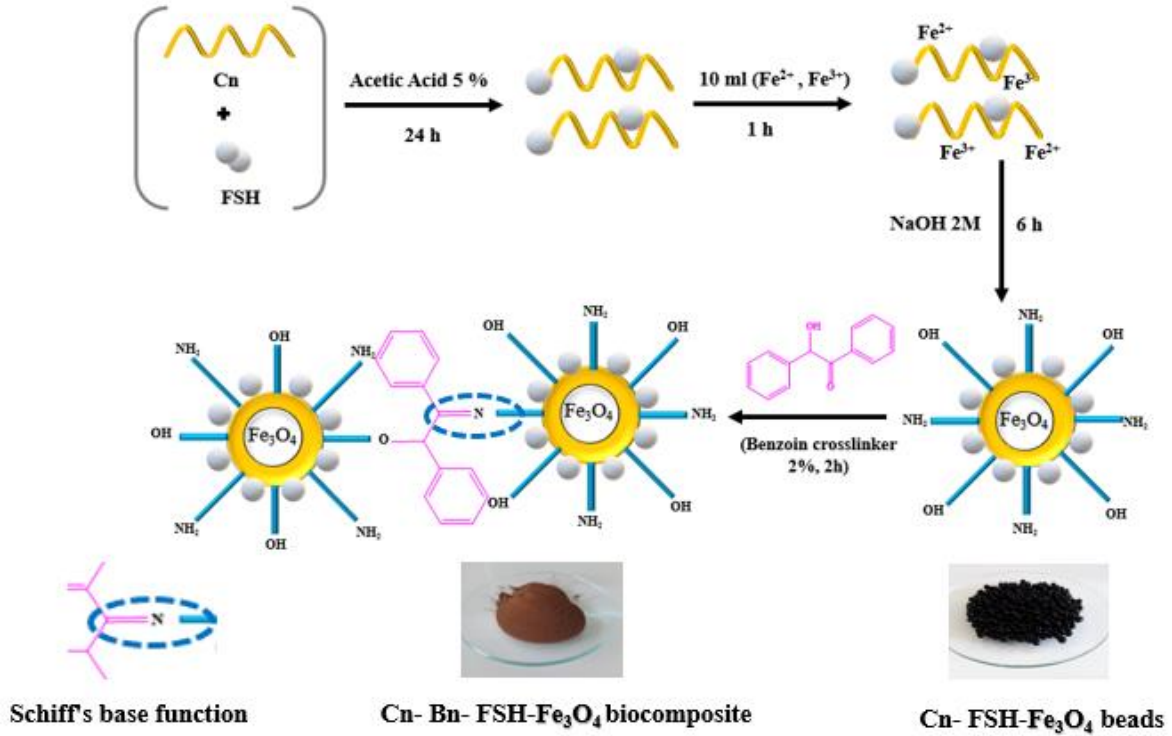


الشكل 2.II. مراحل استخلاص السليلوز، (a) تمثل المعالجة القاعدية و الحامضية، (b) مرحلة التبييض، (c) السليلوز قبل تحويله الى نانوسليلوز، (d) نانوسليلوز بعد التجفيف.

5.II تحضير المركب الحيوي $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$

تم مزج خليط يحتوي على 1 g من رقائق الشيتوزان Cn و 0.25 g من جسيمات FSH مع 5% حمض أسيتيك (50ml) حتى يتم تكوين هلام، والذي تم تحريكه ببطء لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة. هذه العملية تضمنت الإذابة التامة لـ Cn والتحميل الكامل لجزيئات FSH في التركيب الجزيئي لـ Cn. بعد ذلك، تم إذابة كتلة مقدارها (2.16g) من $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ وأخرى مقدارها (3.12g) من $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ في 10ml من الماء المقطر و اضافتهم إلى محلول Cn-FSH مع التحريك اللطيف لمدة ساعة. تم بعد ذلك حقن المحلول الناتج بواسطة حقنة (10ml) في محلول NaOH (2M, 400ml) مع التحريك اللطيف، وذلك لتكوين حبيبات مغناطيسية $Cn/FSH/Fe_3O_4$ على الفور. تم غسل هذه الحزرات بالماء المقطر الى غاية الوصول الى الرقم الهيدروجيني $pH=7$ والتخلص من أي أثر لـ NaOH. لربط الحبيبات، تم تحضير خليط من 90ml إيثانول و 10ml ماء مقطر، مع قطرات من

حمض الأسيتيك و 1.6g من البنزوين. تضاف الحبيبات إلى هذا الخليط وتحرك جيداً لمدة ساعتين عند 80 درجة مئوية. بعدها تم ترشيحها وشطفها بالماء المقطر حتى $pH=7$ ، تم تجفيف الحبيبات في فرن عند درجة حرارة 70 درجة مئوية، ثم طحنها. تم توضيح خطوات تحضير المركب الحيوي Cn-Bn-FSH- Fe_3O_4 في الشكل 3.II.

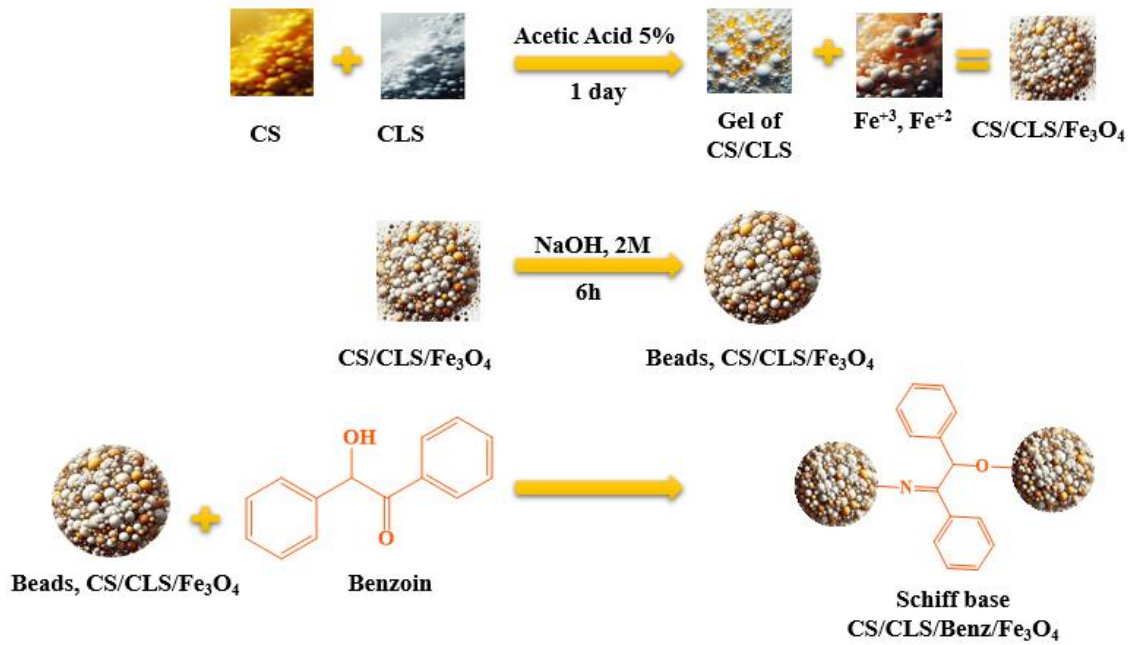


الشكل 3.II. خطوات تحضير المركب الحيوي Cn-Bn-FSH- Fe_3O_4 .

6.II تحضير المركب الحيوي CS/CLS/Benz/ Fe_3O_4

في محلول من حمض أسيتيك 5% (50ml) تم مزج كتلة مقدارها 6mg من الشيتوزان CS مع كتلة من السليلوز CLS 2mg تم التحريك ببطء حتى ضمان تكوين هلام، ثم ترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة مع التحريك الخفيف وذلك للذابة التامة للشيتوزان CS ولتحميل الكامل للسيلولوز CLS. بعد انقضاء المدة اللازمة تم تحضير محلول جديد مكون من هيدروكسيد الحديد الثنائي وهيدروكسيد الحديد الثلاثي مذابين في الماء، الكميات المذكورة على التوالي، ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) كتلتها (2.16 mg) ، و ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) كتلته (3.12 mg) في حجم 10 ml من H_2O ، هذا المحلول تم اضافته الى الهلام CS-CLS مع التحريك البطيء لمدة ساعة. يتم بعد ذلك حقن المحلول الناتج بواسطة حقنة (10ml) في محلول NaOH (2M, 400 ml) مع التحريك وذلك لتكوين حبيبات CS/CLS/ Fe_3O_4 المغناطيسية على الفور. للتخلص من أي شوائب لـ NaOH على الخزرات يتم

غسلها بالماء المقطر الى غاية الوصول الى رقم هيدروجيني محايد. من جهة اخرى لربط الحبيبات، تم تحضير محلول مكون من 90ml إيثانول و 10ml ماء مقطر، و 1.6mg من البنزوين واخيرا قطرات من حمض الأسيتيك. تضاف الحبيبات إلى هذا المزيج وتترك في حمام زيتي درجته 80 درجة مئوية لمدة 3 ساعات مع التحريك الجيد. بعدها يصفى ويغسل بالماء المقطر حتى $\text{pH}=7$ ، في فرن درجته 70 درجة مئوية تجفف الحبيبات ثم تطحن. الشكل II.4.

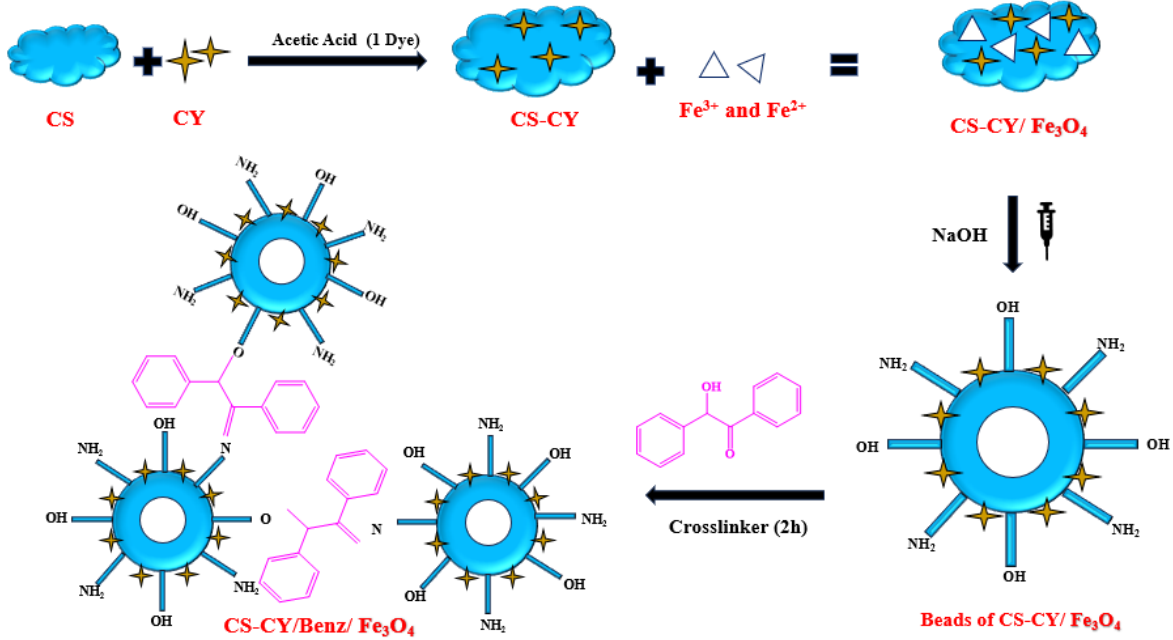


الشكل II.4. خطوات تحضير المركب الحيوي $\text{CS/Benz/CLS/Fe}_3\text{O}_4$.

II.7 تحضير المركب الحيوي $\text{CS-CY/Benz/Fe}_3\text{O}_4$

تم استخدام نفس البروتوكول السابق وهو مزج 2mg من الطين CY مع 6mg الشيزوزان CS في حجم 50ml من حمض أسيتيك (5%)، يتم تركه في درجة حرارة الغرفة مع التحريك البطيء لمدة 24 ساعة. بعد ذلك، تم اذابة في 10ml من الماء المقطر كتلة مقدارها (2.16mg) من هيدروكسيد الحديد الثنائي و (3.12mg) من هيدروكسيد الحديد الثلاثي و اضافته بالتدريج الى الهلام CS-CY وتتركه لمدة ساعة كاملة مع التحريك البطيء. بعدها وفي حجم 400ml من هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 2M، تم حقن المزيج السابق $\text{CS-CY/Fe}_3\text{O}_4$ بواسطة حقنة لتشكيل الخرزات. بعد اكمال كل الحجم نقوم بغسل الخرزات بالماء المقطر جيدا الى غاية الوصول الى اس هيدروجيني معتدل. بعدها تم وضع الخرزات في المزيج التالي: مزج حجم 90ml من الايثانول و 10ml ماء مقطر مع البنزوين كتلته 1.6mg و عدة قطرات فقط من حمض الاسيتيك، وتم وضعه في حمام زيتي مع التحريك الجيد لمدة ثلاث

ساعات ودرجة حرارة 80 درجة مئوية, عند انقضاء المدة تم تصفية المزيج وغسله بالماء المقطر مثل كل مرة للحصول على اس هيدروجيني معتدل, بعدها تم تجفيف الحبيبات في درجة حرارة 70 درجة مئوية وتطحن للحصول على بودرة CS-CY/Benz/Fe₃O₄. الشكل 5.II.



الشكل 5.II. خطوات تحضير المركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

8.II التوصيف

تم إجراء طرق وتقنيات تحليلية مختلفة لتوصيف المركبات الحيوية التي تم تحضيرها في هذا الدراسة على النحو التالي:

1.8.II تحليل خصائص المسام لمركبات الحيوية باستخدام تقنية امتزاز النيتروجين

تمت دراسة خصائص المسام لمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ باستخدام تقنية امتزاز النيتروجين، حيث تم الحصول على منحنيات الامتزاز الخاصة بالنيتروجين (N₂) عند درجة حرارة 77 كلفن باستخدام جهاز التحليل ASAP 2020 (V4.03J). تعتمد هذه التقنية على قياس كمية النيتروجين الممتصة على سطح المادة المسامية عند ضغوط مختلفة، مما يسمح بتحديد خصائص المسام مثل الحجم والمساحة السطحية ونوع المسامية.

تعد هذه التقنية مهمة في دراسة المواد التي تتسم بخصائص مسامية، حيث يمكن أن توفر بيانات حيوية حول كيفية تفاعل المادة مع الغازات والسوائل. من خلال تحليل منحنيات الامتزاز، يمكن استخلاص

معلومات دقيقة حول توزيع حجم المسام، والتي تعد أساسية في تطبيقات مثل التحفيز الكيميائي، الامتزاز، وتخزين الغازات.

1.8.II المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy

هو أسلوب تحليل يستخدم لالتقاط صور عالية الدقة لأسطح المركبات. يتضمن المبدأ الأساسي توجيه شعاع من الإلكترونات إلى العينات، التي تم تغليفها سابقاً بطبقة رقيقة من الذهب باستخدام طبقة الطلاء بالرش من Polaron SC 515 لتعزيز التوصيل الكهربائي. يؤدي تصادم الإلكترونات مع سطح العينة إلى توليد إشارات مختلفة، والتي تتم معالجتها بدقة وتحويلها إلى صور.

والجدير بالذكر أنه تم فحص العينات بدقة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح المجهز بمحلل الأشعة السينية المشتتة من الطاقة (SEM-EDX). وكانت الأداة المحددة المستخدمة لهذا الغرض هي (STESCAN, VEGA3 model, USA). لا يسمح هذا الإعداد المتقدم بالتصوير التفصيلي للتضاريس السطحية فحسب، بل يسهل أيضاً تحليل التركيبة العنصرية من خلال التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة من الطاقة. يعزز التآزر بين SEM وEDX التوصيف الشامل للمواد، مما يوفر رؤية قيمة حول كل من البنية والتركيب.

2.8.II التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) لتحديد المجموعات الوظيفية الأساسية الموجودة في العينات. كان مطياف FTIR المستخدم في هذا التحليل هو (Model: Shimadzu IRAffnity-1Japan). وتضمنت العملية التحليلية تحضير حبيبة رقيقة وشفافة عن طريق خلط العينة مع بروميد البوتاسيوم. تم بعد ذلك طحن الخليط وضغطه باستخدام ملاط بمدقة ومكبس هيدروليكي، على التوالي. بعد ذلك، تم وضع الحبيبة المحضرة في حامل الخلية وإدخالها في مقياس الطيف الضوئي FTIR لتحليلها. تم تسجيل أطياف FTIR على نطاق رقم موجي يتراوح بين 4000^1-450 cm⁻¹. يعد هذا النطاق الطيفي أمراً بالغ الأهمية لالتقاط الترددات الاهتزازية المرتبطة بمختلف الروابط الجزيئية والمجموعات الوظيفية الموجودة في العينات. توفر أطياف FTIR الناتجة معلومات قيمة حول التركيب الكيميائي والتركيب الجزيئي للمواد التي تم تحليلها.

3.8.II حيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction (XRD)

تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام نموذج حيود الأشعة السينية (Mini Flex 600 Rigaku XRD). توفر هذه التقنية التحليلية معلومات قيمة حول التركيب البلوري ومعلومات الشبكة للعينات. في تحليل XRD، تم تعريض العينات المسحوقة لإشعاع الأشعة السينية بطول موجي مميز (1.5418 Å).

توفر بيانات الحيود التي تم الحصول عليها من هذا التحليل نظرة ثاقبة لترتيب الذرات داخل التركيب البلوري للعينات، مما يساعد في توصيف خصائصها البلورية.

4.8.II تحليل الخصائص المغناطيسية للمركبات باستخدام مقياس مغناطيسية العينة المهتزة (VSM)

تم تحليل الخصائص المغناطيسية للمركبات المدروسة باستخدام مقياس مغناطيسية العينة المهتزة (VSM، من نوع Lakeshore/7404) عند درجة حرارة الغرفة. يُعد هذا الجهاز أداة دقيقة لقياس الخواص المغناطيسية للمواد، حيث يقوم بتقييم استجابة العينة للمجال المغناطيسي المطبق. يعتمد مبدأ عمل VSM على تحفيز العينة للاهتزاز ضمن مجال مغناطيسي ثابت، مما يؤدي إلى توليد جهد في الملف المحيط بالعينة، يتناسب مع العزم المغناطيسي للمادة.

في هذا التحليل، تمت دراسة سلوك المركب المغناطيسي بهدف تحديد العزم المغناطيسي، والخصائص المغناطيسية مثل المغناطيسية المشبعة (Ms)، والمغناطيسية المتبقية (Mr)، وكذلك المجال المغناطيسي القسري (Hc). تُظهر النتائج القيمة العالية للمغناطيسية المشبعة، مما يشير إلى قدرة المركب على الحفاظ على خصائص مغناطيسية قوية، وهو ما يؤكد أهمية هذا المركب في التطبيقات التي تتطلب خصائص مغناطيسية قوية وثابتة عند درجات حرارة الغرفة.

5.8.II نقطة الشحن الصفرية (الشحنة السطحية) (pH_{pzc}) Zero Point of Charge

تعتبر من بين تقنيات التحليل التي تحدد نوع الشحنة السطحية للعينات، فيما يتعلق بطريقة العمل كانت على النحو التالي: تم أخذ 100ml من محلول (NaCl 0.01N) في سلسلة من القوارير المخروطية ثم تم تعديل الرقم الهيدروجيني للقوارير من 3 إلى 11 وذلك باستخدام احدى المحاليل التالية المناسبة (NaOH 0.01N, H₂SO₄ 0.01N)، تليها اضافة 100mg من المادة المازة مع هذه المحاليل، يتم ترك الخليط لمدة 24 ساعة في حمام (شاكر الحاضنة) مع التحريك بسرعة 100 دورة في الدقيقة. بعد انقضاء المدة اللازمة يتم ترشيح الخليط واعادة قياس الرقم الهيدروجيني النهائي. ثم يتم رسم المنحنى

حيث تكون نقطة $\Delta pH = f(pH_i)$ نقطة pH_{pzc} هي نقطة تقاطع المنحنى مع الخط مستقيم للاس الهيدروجيني [94].

6.8.II معايرة قياس الجهد Potentiometric titration

يتم إجراء معايرة قياس الجهد للأس الهيدروجيني لتحديد محتوى الأمينات في العينات، وتم اتباع الطريقة التالية: في دورق مخروطي وضعنا 50ml من (HCl 0.02N) و اضافنا 100mg من العينة المدروسة و تركت لمدة ليلة كاملة مع التحريك. المحلول السابق تم معايرته بواسطة محلول (NaOH 0.01N) وتمت مراقبة المعايرة بقياس الرقم الهيدروجيني للمحلول كل دقيقتين. المعادلة التالية استخدمت لحساب النسبة المئوية للمحتوى الاميني:

$$NH_2 \% = \frac{M NaOH (V_2 - V_1) \times 161}{W} \times 100$$

حيث:

M NaOH : مولارية محلول هيدروكسيد الصوديوم (M)

V_1 : الحجم المستخدم من HCl(L)

V_2 : الحجم المستخدم من NaOH (L)

161: الوزن الجزيئي لمونومر الشيتوزان

W : كتلة المادة المازة (g)

7.8.II تصميم التجارب

في هذه الدراسة، تم استخدام برنامج box-Behnken design، وذلك لدراسة تأثير تغيير عدة عوامل على استجابة إزالة الصبغة باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM)، التصميم تم بثلاث مستويات مع ثلاث نقاط مركزية، المتغيرات المستقلة المختارة هي الوقت (مدة التلامس)، درجة الحرارة، pH، واخيرا الكتلة (الجرعة المازة)، مع تثبيت التركيز الابتدائي للصبغة حيث $C = 100ppm$. تم اجراء 29 عملية تجريبية، يمكن العثور على مستويات ونطاقات المتغيرات المستقلة المحددة في الجدول 1.II للمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، ويتم عرض المتغيرات للمركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ في الجدول 2.II اما بالنسبة للجدول 3.II فهو يخص المركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

الجدول 1.II. المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب

Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.

المستوى			الوحدة	الرمز	المتغيرات المستقلة
Levels			Unit	Codes	Independent Variable
+1	0	-1			
0.1	0.06	0.02	g	A (x ₁)	جرعة الممتز Adsorbent dose
10	7	4	-	B (x ₂)	pH
60	45	30	°C	C (x ₂)	درجة الحرارة Temperature
60	32.5	5	Min	D (x ₄)	الوقت Time

الجدول 2.II. المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب

CS/CLS/Benz/Fe₃O₄.

المستوى			الوحدة	الرمز	المتغيرات المستقلة
Levels			Unit	Codes	Independent variable
+1	0	-1			
10	7	4	-	A (x ₁)	pH
25	15	5	Min	B (x ₂)	الوقت Time
0.06	0.04	0.02	g	C (x ₃)	جرعة الممتز Adsorbent dose
60	45	30	°C	D (x ₄)	درجة الحرارة Temperature

الجدول 3.II. المستويات والمتغيرات المستقلة ورموزها في برنامج BBD للمركب

CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

المستوى			الوحدة	الرمز	المتغيرات المستقلة
Levels			Unit	Codes	Independent variable
+1	0	-1			
0.08	0.05	0.02	g	A (x ₁)	جرعة الممتز Adsorbent dose
10	7	4	-	B (x ₂)	pH
60	45	30	°C	C (x ₃)	درجة الحرارة Temperature
30	20	5	Min	D (x ₄)	الوقت Time

كان اختيار التصميم الشكل 6.II هذا مفيداً في دراسة تأثير العوامل المتعددة وتأثيرها المشترك على الاستجابة، مع السماح أيضاً بتقدير الانحناء في سطح الاستجابة. علاوة على ذلك، يتطلب التصميم عمليات تشغيل تجريبية أقل من التصميم العاملي الكامل، مما يوفر الوقت والجهد والموارد، مع توفير درجة عالية من الدقة في التنبؤ بظروف التشغيل المثلى.



الشكل 6.II. رسم تخطيطي للعملية.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^m \beta_j x_j + \sum_{j=1}^m \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2}^m \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

في المعادلة 1: β_0 هو معامل ثابت، بينما $x_i x_j$ تشير الى العوامل التي تتم دراستها (i و j يختلف من 1 إلى m). المعاملات β_j β_{jj} β_{ij} تمثل التأثيرات الخطية والثنائية والمجمعة على التوالي. تمثل قيمة m العدد الإجمالي للعوامل التي تتم دراستها، و يشير ε الى نسبة الخطأ [95][96].

ترد في الجداول 4.II، 5.II، 6.II، قيم التصميم التجريبي الفعلي وقيم إزالة الصبغة. تمت إضافة كتلة من المركب الحيوي إلى ارلنماير (250ml) يحتوي على 100ml من محلول الصبغة بتركيز 100ppm. تم بعد ذلك تحريك هذه القوارير عن طريق الاهتزاز المستمر بمعدل 200 نبضة / دقيقة باستخدام حاضنة Heidolph unimax1010 1000 (D-91126، ألمانيا). تلاها بعد ذلك فصل المواد المازة بواسطة مجال مغناطيسي خارجي، وتم ترشيح المحلول باستخدام مرشح محقنة (0.45 ميكرومتر). أخيرًا، تم قياس تراكيز صبغة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Model: UviLine 9600 UV-VISIBLE, SECOMAN, France) وتم حساب نسبة إزالة الصبغة (%DR) باستخدام المعادلة التالية (2):

$$DR\% = (C_0 - C_e)/C_0 * 100$$

حيث:

C_0 (mg/L): التركيز الأولي للصبغة.

C_e (mg/L): تركيز الصبغة عند التوازن.

تم تقييم مدى ملاءمة النماذج الرياضية المولدة للاستجابات الخمسة باستخدام تحليل التباين (ANOVA)، والذي تم استخدامه أيضًا لدراسة التأثيرات الفردية والتفاعلية والتربيعية للعوامل الأربعة المدروسة. تم اختبار أهمية معاملات الانحدار باستخدام قيمة فيشر (Fisher's F-value).

الجدول 4.II. مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي $\text{Cn-Bn-FSH-Fe}_3\text{O}_4$.

Run	A: Adsorbent dose	B: pH	C:Temp	D:Time	RB19 removal
unit	g		°C	min	(%)
1	0.06	4	60	32.5	93.87
2	0.02	7	60	32.5	21.37
3	0.06	10	60	32.5	49.64
4	0.06	10	45	60	47.5
5	0.02	7	45	5	11.91
6	0.1	7	45	60	72.85
7	0.06	7	45	32.5	41.01
8	0.06	10	30	32.5	61.78
9	0.06	7	30	5	37.03
10	0.1	7	60	32.5	67.08
11	0.06	7	45	32.5	47.03
12	0.06	7	45	32.5	47.66
13	0.06	4	30	32.5	63.47
14	0.06	7	60	60	58.84
15	0.02	7	45	60	25.22
16	0.06	10	45	5	19.46
17	0.02	4	45	32.5	37.85
18	0.06	7	30	60	68.65
19	0.1	7	45	5	40.63
20	0.1	4	45	32.5	97.95
21	0.06	7	45	32.5	41.23
22	0.02	10	45	32.5	18.04
23	0.06	4	45	5	28.3
24	0.1	10	45	32.5	55
25	0.06	7	60	5	23.47
26	0.06	7	45	32.5	40.42
27	0.06	4	45	60	89.89
28	0.02	7	30	32.5	27.32
29	0.1	7	30	32.5	82.66

الجدول 5.II. مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة RB19

بواسطة المركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

Run unit	A: pH	Time (min)	Dose (g)	Temperature (°C)	R (RB19) %
1	10	5	0.04	45	20.46
2	7	5	0.04	30	38.03
3	7	15	0.02	30	28.32
4	7	25	0.04	30	69.65
5	4	15	0.04	60	94.87
6	7	25	0.04	60	59.84
7	7	15	0.02	60	22.37
8	7	15	0.06	60	68.08
9	4	25	0.04	45	90.89
10	7	25	0.06	45	73.85
11	7	15	0.04	45	41.42
12	7	25	0.02	45	26.22
13	4	5	0.04	45	29.3
14	10	15	0.02	45	19.04
15	7	15	0.06	30	83.66
16	10	15	0.06	45	56
17	10	25	0.04	45	48.5
18	10	15	0.04	60	50.64
19	4	15	0.06	45	98.95
20	7	5	0.04	60	24.47
21	10	15	0.04	30	62.78
22	4	15	0.02	45	38.85
23	7	5	0.02	45	12.91
24	7	15	0.04	45	42.23
25	7	15	0.04	45	48.66
26	7	15	0.04	45	48.03
27	4	15	0.04	30	64.47
28	7	15	0.04	45	42.01
29	7	5	0.06	45	41.63

الجدول 6.II. مصفوفة BBD ذات المتغيرات الأربعة والبيانات التجريبية لإزالة صبغة الثايونين بواسطة المركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

Run	A: Adsorbent dose (g)	B: pH	C: Temperature (°C)	D: Time (min)	Thionine removal %
1	0.05	10	45	30	87.26
2	0.02	7	45	10	54.59
3	0.08	4	45	20	92.61
4	0.05	10	60	20	83.04
5	0.02	7	60	20	91.96
6	0.05	4	45	10	82.31
7	0.05	7	30	30	62.34
8	0.05	7	30	10	46.56
9	0.02	7	30	20	43.04
10	0.08	7	45	30	96.41
11	0.05	7	45	20	68.87
12	0.05	7	60	30	97.63
13	0.05	4	45	30	90.85
14	0.08	7	45	10	90.17
15	0.05	7	60	10	76.90
16	0.02	4	45	20	84.91
17	0.05	7	45	20	70.66
18	0.05	7	45	20	71.02
19	0.05	4	30	20	73.17
20	0.02	10	45	20	60.94
21	0.08	7	60	20	90.03
22	0.05	10	30	20	51.65
23	0.05	7	45	20	78.48
24	0.08	10	45	20	82.48
25	0.05	7	45	20	74.68
26	0.05	10	45	10	53.06
27	0.02	7	45	30	67.86
28	0.05	4	60	20	98.32
29	0.08	7	30	20	61.76

10.II دراسة الامتزاز الدفعي او بالدفعات

وفقا للجداول المعروضة سابقا التي تم اجراء فيها 29 تجربة في كل مرة، فانها توضح قيم كفاءة ازالة الصبغات المختلفة بواسطة المواد الحيوية المدروسة.

يعرض الجدول 4.II كفاءة ازالة صبغة RB19 بتركيز 100 جزء من المليون (100ppm) بواسطة المركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ ، وتم الحصول على اعلى ازالة في التجربة رقم 20 من جدول RSM، اي في ظل الظروف التالية: كتلة مقدارها 0.1g، ودرجة حموضة $pH=4$ ، تم تثبيت درجة الحرارة عند $45^\circ C$ ، وتحديد زمن مقداره 32.5 min.

لذلك طوال اختبارات التحقيق في الامتزاز الدفعي، تم الحفاظ على ظروف الامتزاز المثالية والمعلومات الحرجة ثابتة. تم إجراء دراسات امتزاز صبغ RB19، بتركيز اولية مختلفة لصبغة RB19 (300-50 mg/L) وأوقات الاتصال (0-360 min). تم تحديد سعة الامتزاز q_e وفقا للمعادلة (3)[97]. تم إجراء تجارب الامتزاز في نسختين تحت ظروف مماثلة وتم تسجيل النتائج كقيمة متوسطة.

$$(3) \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V$$

حيث يشير q_e (mg/g) إلى قدرة الامتزاز، بينما يمثل V (L) حجم محلول الصبغة، ويشير W (g) إلى كمية المادة المازة، وتحديدًا وزن المركب الحيوي.

تمت دراسة ازالة الصبغة RB19 من خلال الامتزاز باستخدام المركب الحيوي CS/CLS/Benz/ Fe_3O_4 ، تم تحديد الظروف المثالية التالية:

A ($pH=4$), B (=15 min), C (0.06g), D ($45^\circ C$)

والتي تؤدي إلى أعلى ازالة قدرها (98.95%) في التجربة رقم 19 من الجدول 5.II، بعد ذلك، أجريت دراسات الامتزاز الدفعي لاستكشاف الجوانب الحركية والأيسوثرم تحت هذه المعلومات المثلى. تضمن اختبار تساوي درجة حرارة الامتزاز تغيير تركيز الثيونين من 50 إلى 350mg/l، مع فترة تماس تتراوح من 0 إلى 60 دقيقة. تم تحديد قدرة الامتزاز المتوازنة لـ CS/CLS/Benz/ Fe_3O_4 باستخدام صيغة محددة سابقا.

اما وفقا للجدول 5.II تمت دراسة ازالة صبغة الثيونين TH من خلال الامتزاز في إعداد امتزاز دفعة متحكم فيه باستخدام CS-CY/Benz/ Fe_3O_4 . تم تحديد الظروف المثالية التي تؤدي إلى أعلى

إزالة لـ TH (98.32%) في التجربة رقم 28 من الجدول 5.11، باستخدام 0.05g من CS- CY/Benz/Fe₃O₄، والحفاظ على درجة حموضة قدرها 4.0، والتشغيل عند 60°C، والسماح بفترة اتصال مدتها 20 دقيقة، وبعدها أجريت دراسات الامتزاز الدفعي، وتم استكشاف جوانب الحركية و متساوي درجة الحرارة تحت المعلمات المحسنة. تضمن اختبار تساوي درجة حرارة الامتزاز تغيير تركيز الثيونين من 50 إلى 350mg/L، مع فترة اتصال تتراوح من 0 إلى 420 دقيقة. تم تحديد قدرة الامتزاز المتوازنة لـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄ باستخدام صيغة محددة في المعادلة (3).

الفصل الثالث

مناقشة النتائج

1.III تمهيد

يعرض هذا الفصل النتائج المتحصل عليها من المركبات الحيوية التي تم تحضيرها ودراستها وهي على التوالي:

Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ شيتوزان- بنزوين - رماد متطاير- Fe₃O₄

CS/Benz/CLS/Fe₃O₄ شيتوزان/بنزوين/سليروز/Fe₃O₄

CS- CY/ Benz/Fe₃O₄ شيتوزان/بنزوين/طين/Fe₃O₄

2.III مناقشة نتائج المركب شيتوزان- بنزوين -رماد متطاير-Fe₃O₄ (Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄)**1.2.III توصيف المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄****1.1.2.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄**

تم تقييم خصائص السطح، التي تشمل مساحة السطح المحددة والمسامية، من خلال تحليل امتزاز النيتروجين. النتائج من هذا التحليل مفصلة في الجدول 1.III. تم تحديد مساحة السطح المحددة، المحسوبة باستخدام معادلة BET من خطوط تساوي الحرارة، لتكون $SBET = 15.9$ m²/g، وفي الوقت نفسه، كشف حجم المسام، المشتق من فرع امتزاز N₂ باستخدام طريقة BJH، عن قيمة 0.013 cm³/g للمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. يؤكد توزيع حجم المسام، الذي يبلغ قياسه 7.95nm، على الطبيعة المسامية المتوسطة لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ مع مسامية ثابتة ومتجانسة [98].

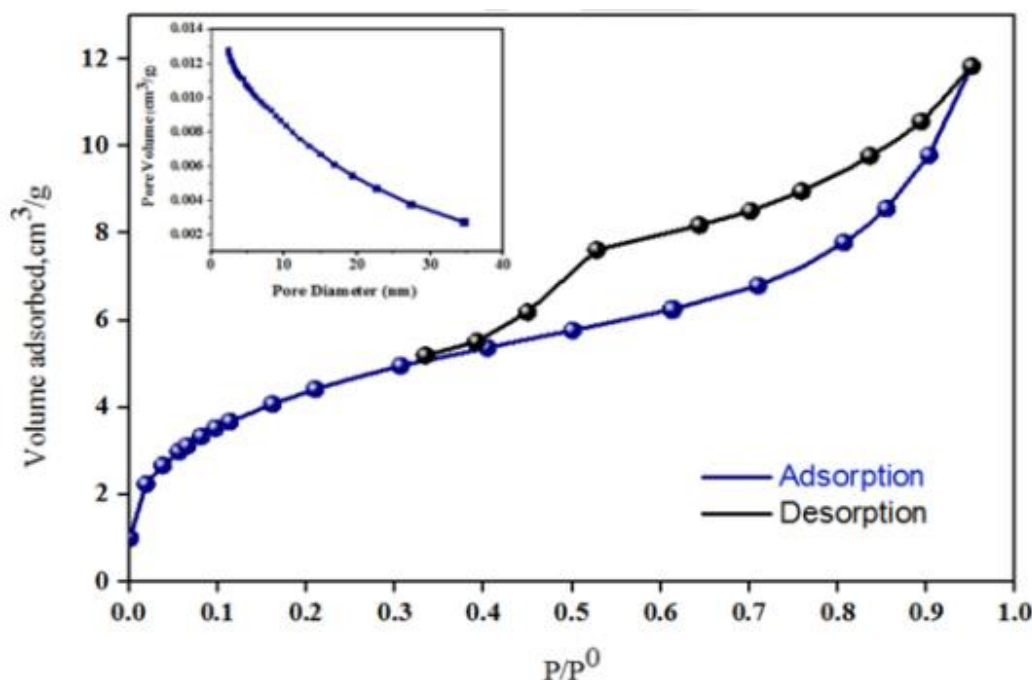
استنادًا إلى معايرة قياس الجهد، وجد أن محتوى المجموعة الأمينية (NH₂-) للمركب CS/Benz/FA/Fe₃O₄ يبلغ 46.62%. تشير هذه النتائج إلى أن المركب يحتوي على تركيز مرتفع نسبيًا من المجموعات الأمينية. في بيئة حمضية، قد تصبح المجموعات الأمينية بروتونية إلى (-NH₃⁺) وهذا يمكن أن يسهل امتزاز صبغة RB19 عبر الجذب الكهروستاتيكي بين المجموعات الأمينية الكاتيونية (-NH₃⁺) للمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ و أنيونات صبغ RB19.

الجدول 1.III. الخصائص السطحية للمركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.

Surface property	Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄
BET surface area (m ² /g)	15.9
Langmuir surface area (m ² /g)	23.9
Pore volume (cm ³ /g)	0.013
Pore size (nm)	7.97
Nanoparticle Size (nm)	378.3
pH-Potentiometric titration NH ₂ (%)	46.62

بينما يوضح الشكل 1.III. منحنى الامتزاز / الازالة للنيتروجين nitrogen adsorption/desorption isotherm عند درجة حرارة 77 كلفن لعينة Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. في المرحلة الأولى من المنحنى، يتم تقييد الامتزاز بسبب تكون طبقة رقيقة على جدران المسام. ومن الجدير بالذكر أن الضغط النسبي ($P/P_0 = 0.39$) يشير إلى بداية تكاثف الشعيرات الدقيقة في أرفع المسام. وفقاً لتصنيف (IUPAC (Sing 1985)، يظهر المنحنى خصائص النوع IV مع حلقة هستيريبيس من النوع H3، مما يشير إلى أن المادة المسامية تتكون من مسام ذات شكل شقوق [99].

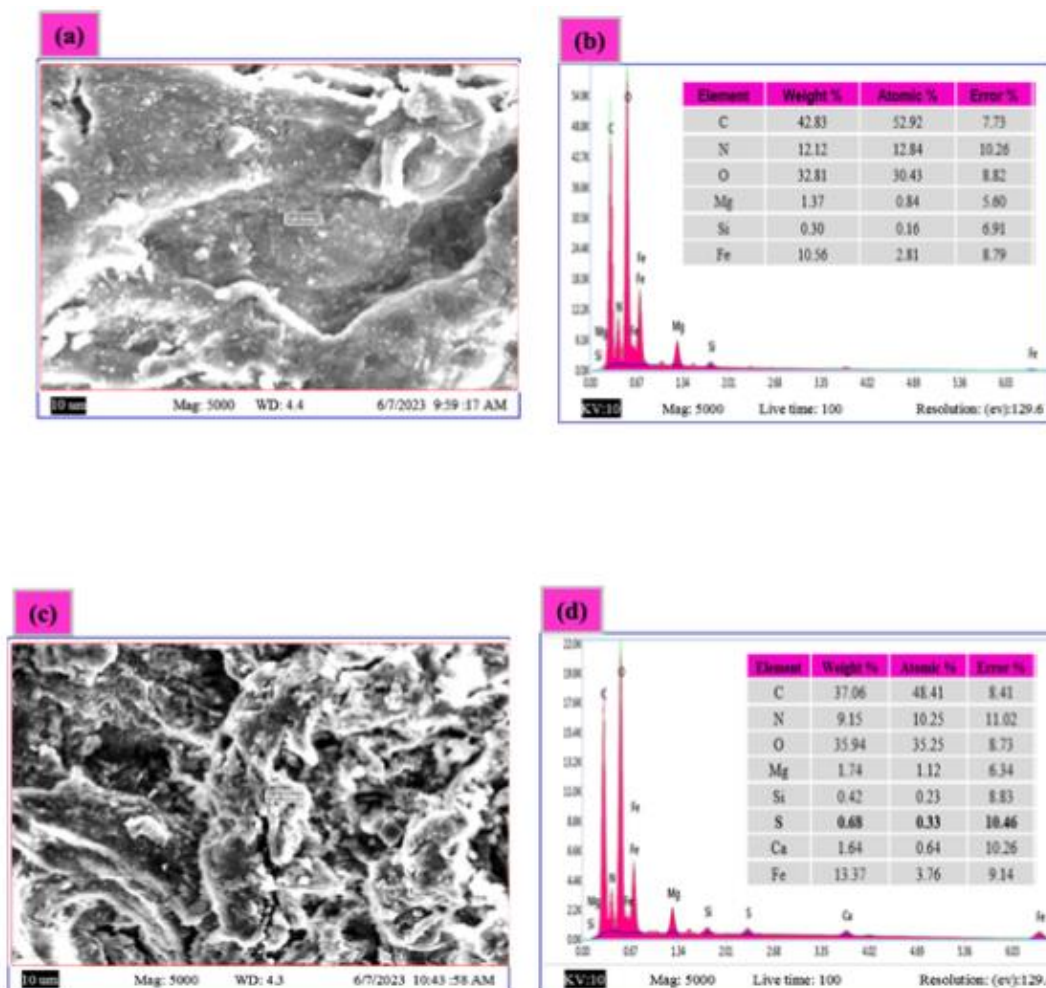
تعزز هذه النتائج فهم الطبيعة المسامية لمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، مما يبرز أهمية هذا المركب في التطبيقات التي تتطلب مواد ذات مساحة سطحية كبيرة ومسامية متناسقة.



الشكل 1.III. منحنى الامتزاز / الازالة للنروجين nitrogen adsorption/desorption isotherm.

III.2.1.2. التوصيف المورفولوجي لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄

تم فحص خصائص تضاريس السطح، باستخدام تحليل المجهر الإلكتروني الماسح-EDX. يوضح الشكل 2.III نتائج صور المجهر الإلكتروني الماسح وأطياف EDX لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄+RB19 و Fe₃O₄. من الواضح من الشكل 2.III.(a) أن سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ غير مستوي مع وجود تجاويف ملحوظة؛ قد تلعب تجاويف السطح دورًا محوريًا في التأثير بشكل إيجابي على كفاءة امتزاز [100] Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. يكشف تحليل EDX لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ عن نوعين متميزين من الأطياف، أطياف الكربون (C) والأكسجين (O)، حيث تشير أطياف EDX المرتفعة نسبيًا إلى أن وجود حلقتين عطريتين من رابط البنزوين مع الكيتوزان داخل Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ ساهم بشكل كبير في تكوين هذه المادة. يتكون النوع الثاني من الأطياف من قمم تتوافق مع Fe و Si، كما أكد وجود المغنيتيت والرماد المتطاير في المركب [101]، كما هو موضح في الشكل 2.III.(b) عند تشريب سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ بصبغة RB19، كما هو موضح في الشكل 2.III.(c) يُظهر طيف EDX للسطح وجود عنصر S. يمكن أن يُعزى هذا التعزيز إلى امتزاز RB19، لأنه يحتوي حصريًا على عناصر S داخل بنيته الجزيئية.

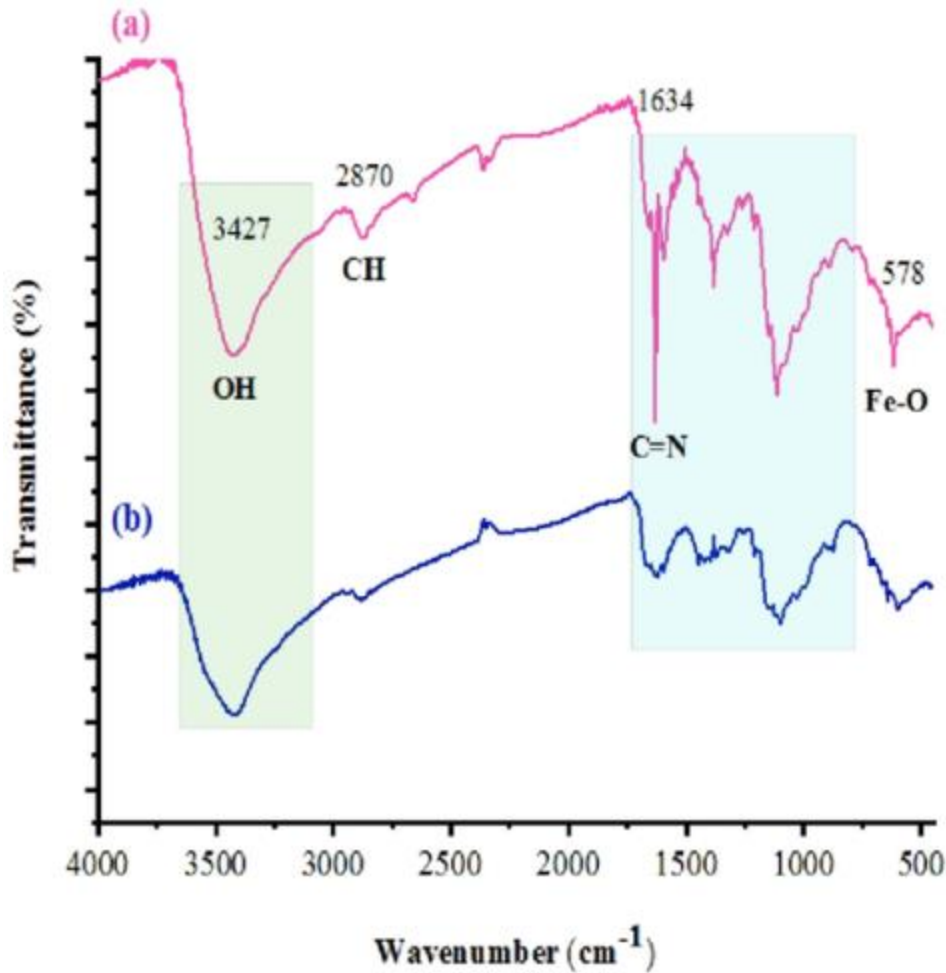


الشكل.2.III. صور SEM وأطياف EDX لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ و Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ + و RB19.

III.1.2.3 التحليل الطيفي FT-IR

يمكن توصيف المجموعات الوظيفية المميزة الموجودة في Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ بفعالية من خلال تحليل الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR). يوضح الشكل.3.III أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ قبل وبعد امتزاز صبغة RB19. تشير قمم الأشعة تحت الحمراء التي لوحظت عند 3427cm⁻¹ و 3056 و 2870 إلى أنماط اهتزازية محددة، مما يدل على وجود المجموعات الوظيفية الهيدروكسيل (-OH) و C-H العطرية [102] وتمدد C-H للمجموعة الألكيلية [103]. Si-O-Si المتماثل مسؤول عن النطاق عند 792cm⁻¹ [100]. تعمل ذروة الرابطة الإيمينية الحادة عند 1634cm⁻¹، والتي تتميز بمجموعة شيف الأساسية (C=N)، كدليل قاطع على وجود رابطة π بين أمين الشيتوزان ومجموعات الكربونيل في البنزوين [104]. يتم إثبات

اهتزازات التمدد لروابط C-N و C-O داخل CH، بالإضافة إلى رابطة Fe-O، من خلال وجود نطاقات اهتزازية عند 1380cm⁻¹ و 1012 cm⁻¹ و [105]578 cm⁻¹ على التوالي. تؤكد التفاوتات الطيفية الملحوظة، كما هو موضح في الشكل.3.III.(b) على الدور المهم للمجموعات الوظيفية النشطة على سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ في تعزيز امتزاز RB19.

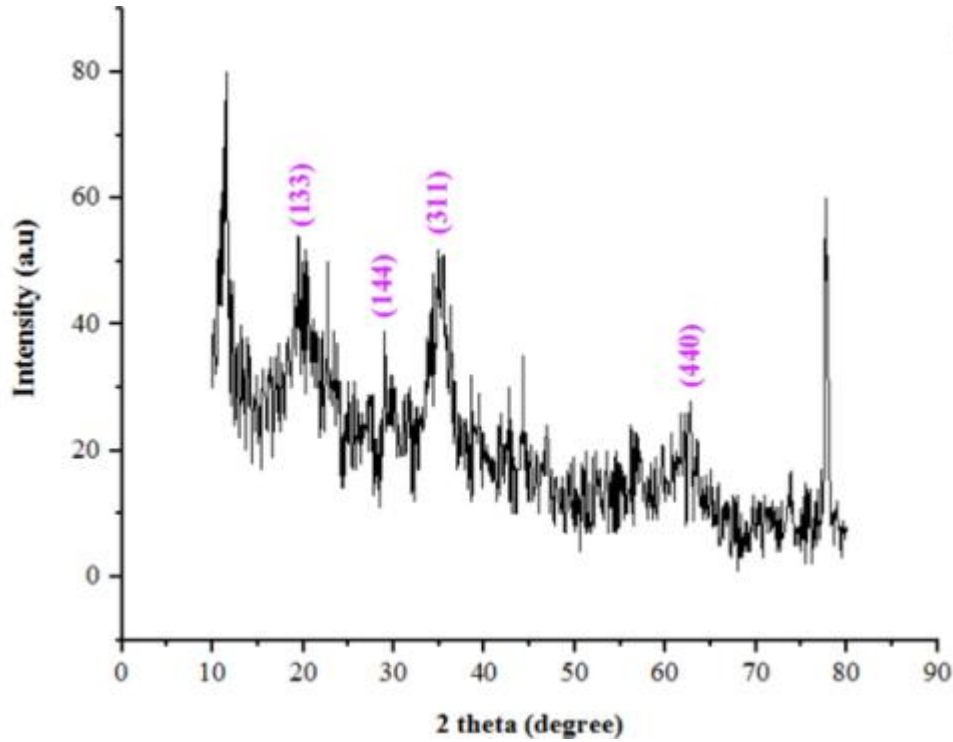


الشكل 3.III. أطياف FTIR لـ: (a) طيف المركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، (b) طيف المركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ بعد امتزاز صبغة RB19.

4.1.2.III تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)

أجري تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) للتحقيق بشكل شامل في البنية البلورية وزوايا المركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. يوضح الشكل 4.III نمط حيود الأشعة السينية (XRD) للمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ النقي. تتوافق الذروة التي لوحظت عند $2\theta = 21^\circ$ و 28° مع مؤشرات حيود الأشعة السينية (133) مع تباعد d يبلغ 4.17 Å، مما يشير إلى وجود الكيتوزان في العينات. علاوة على ذلك، يُشار إلى دمج الرماد المتطاير من خلال الذروة عند $2\theta = 38.13^\circ$ مع

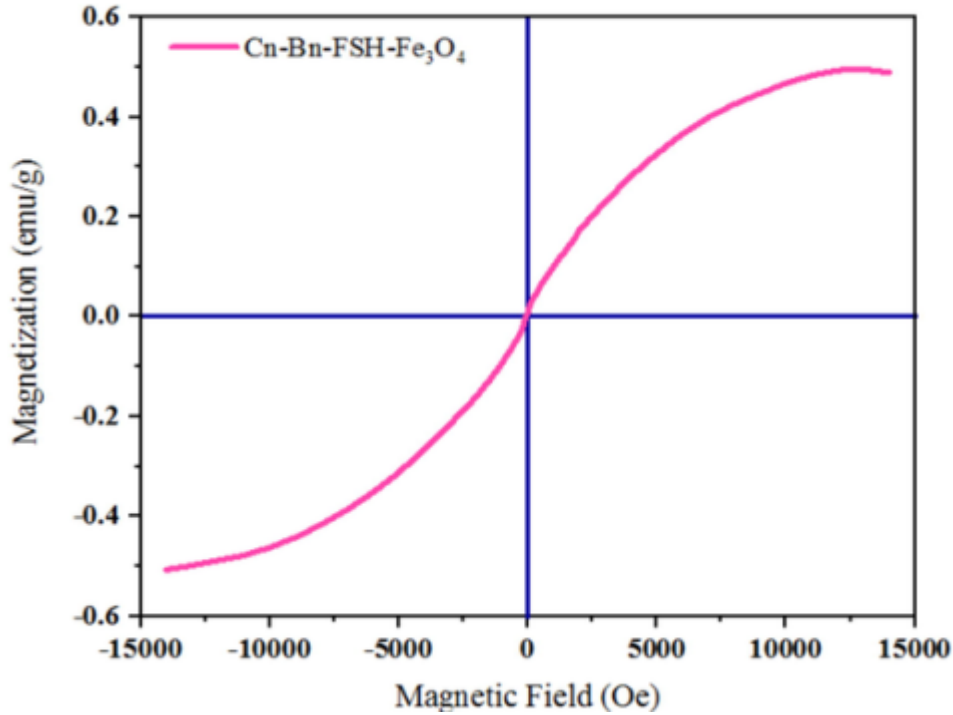
مؤشر حيود الأشعة السينية (144) وتبعد d يبلغ 3.16 \AA . يتضح وجود جسيمات مغناطيسية داخل المصفوفة من خلال القمم عند $2\theta = 35^\circ$ ، 42° ، 51° و 62° ، والتي تتوافق مع المستويات (311) و(440) و(422) و(511) على التوالي [106][107]. وتثبت هذه النتائج التكامل الناجح للمواد المركبة في المصفوفة.



الشكل 4.III. أنماط XRD للمركب الحيوي $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$.

5.1.2.III تحليل قياس مغناطيسية العينة المهتزة (VSM) Vibrating Sample Magnetometer

تم فحص خاصية $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ باستخدام اختبار VSM. يوضح الشكل 5.III حلقة الهستيريسيس المغناطيسية لـ $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ ، والتي تكشف عن مغناطيسية تشبع تبلغ عند قيمة 0.509 emu/g . تشير هذه النتيجة إلى أن المادة المصنعة ($Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$) تعمل كمتص مغناطيسي، مما يسمح بالفصل السهل عن المحاليل المائية باستخدام شريط مغناطيسي خارجي. تجعل هذه الخاصية المغناطيسية لـ $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ منه مادة مازة قابلة للاسترداد واعدة في معالجة تحديات تلوث المياه [108].



الشكل III.5. تحليل VSM للمركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.

III.2.2 تحليل استجابة إزالة RB19

III.2.2.1 تحليل نموذج BBD

لدراسة تحليل استجابة الصبغة RB19، تم استخدام برنامج BBD-RSM، من أجل دراسة التأثيرات الفردية والتفاعلية للعوامل المستقلة على إزالة اللون RB19، والمتغيرات هي الوقت (A)، ودرجة الحرارة (B)، ودرجة الحموضة في المحلول (C)، وجرعة الممتزات (D). تم استخدام تحليل التباين (ANOVA) للتحليل الإحصائي للنتائج التجريبية لـ RB19 لإزالة الصبغة كما هو موضح في الجدول III.2.

الجدول 2.III. نتائج ANOVA للنموذج التربيعي لإزالة صبغة RB19.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	Fvalue	p-value
Model	14853.9	14	1060.99	19.11	0.0001>
A: Cn-Bn-FSH-Fe ₃ O ₄ dose	6277.4	1	6277.36	113.07	0.0001>
C: pH	2130.9	1	2130.93	38.38	<0.0001
Temperature	59.1	1	59.14	1.07	0.3195
D: Span of time	3405.4	1	3405.39	61.34	<0.0001
B	133.9	1	133.86	2.41	0.1428
AC	23.2	1	23.18	0.42	0.5286
AD	89.4	1	89.4	1.61	0.2251
BC	452.4	1	452.41	8.15	# 0.0127
BD	281.4	1	281.4	5.07	#0.0409
CD	3.5	1	3.52	0.06	0.805
A ²	25.7	1	25.71	0.46	0.5073
B ²	801.8	1	801.78	14.44	0.0019
C ²	671.1	1	671.11	12.09	0.0037
D ²	254	1	253.95	4.57	0.0506
Residual	777.2	14	55.52		
Lack of Fit	726.6	10	72.66	5.74	0.053
Pure Error	50.6	4	12.65		
Cor Total	15631.1	28			
R ²	0.95				
Adjusted R ²	0.93				
Predicted R ²	0.82				
#	Significant				

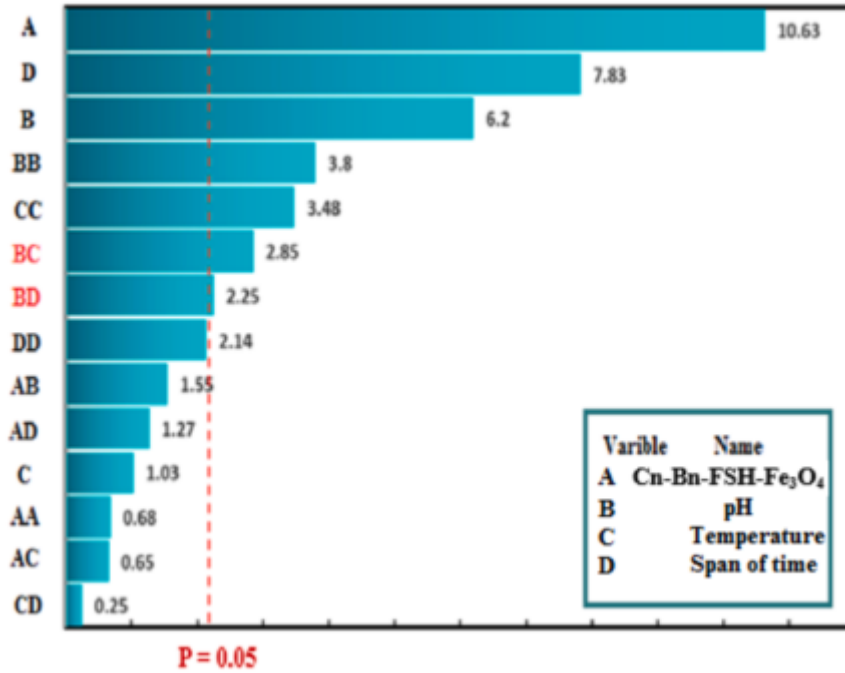
$R^2 = 95.03\%$; $\text{Adjusted } R^2 = 90.06\%$; $\text{Predicted } R^2 = 72.72\%$.

من المهم للغاية تحديد المعلمات الثنائية لتأثيرها الهام وفهم العلاقات بين متغيرين محددين في سياق عمليات الامتزاز. في هذا الصدد، تم اعتماد نتائج تحليل ANOVA ومخطط باريتو لتحديد المعلمات الثنائية المؤثرة بشكل كبير على إزالة صبغة RB19. تم تلخيص نتائج إحصائيات ANOVA في الجدول 2.III. من الواضح في الجدول وجود القيم التالية: قيمة F تساوي 19.11 وقيمة p أقل من 0.0001. تُعتبر قيمة p التي تقل عن 0.05 ذات دلالة إحصائية وفقاً لشروط النموذج. بناءً على ذلك، تم تسجيل معلمتين ثنائيتين هامتين لإزالة صبغة RB19 وهما: BC (تفاعل الرقم الهيدروجيني مع درجة الحرارة، p-value = 0.0127) و BD (تفاعل الرقم الهيدروجيني مع مدة الزمن، p-value = 0.0409)، وقد تم التحقق من هذه النتائج في معادلة تربيعية من الدرجة الثانية. تم استخدام المعادلة التالية (4) لتحديد نسبة إزالة صبغة RB19:

RB19 removal (%)

$$= + 43.47 + 22.87 A - 13.32 B + 16.84 D - 10.63 BC - 8.38 BD + 11.11B^2 + 10.17 C^2 \quad (4)$$

تم اعتماد مخطط باريتو كنتيجة ثانية لتحديد المعلمات المزدوجة أو التربيعية المهمة كما هو موضح في الشكل 6.III. ويمكن ملاحظة من الشكل المعروض أن BC و BD فقط (الموضحة باللون الأحمر) لديهما أسطرة خضراء تتجاوز الخط المنقط، مما يعني أنها معلمات مزدوجة مهمة [109]. من الجدير بالذكر أن عامل الجرعة (A) الذي يمثلته كتلة Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ قد تم تحديده على أنه لا يتفاعل مع العوامل الثنائية المهمة لكفاءة إزالة RB19 سواء من تحليل ANOVA أو من نتيجة باريتو. يمكن أن يُعزى هذا على الأرجح إلى اختيار أعلى مستوى (+1) ضمن مستوى BBD للعامل A، كما هو مفصل في الجدول 1.II. وعلى العكس من ذلك، أظهر العامل (B)، الذي يُشار إليه بواسطة الرقم الهيدروجيني، مساهمتين جديرتين بالملاحظة، خاصة من خلال التفاعلات الحاسمة مع درجة الحرارة والوقت. وبالتالي، يمكن استنتاج أن أيونات الهيدرونيوم (الوسط الحمضي) لعبت دوراً محورياً في إثارة سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.



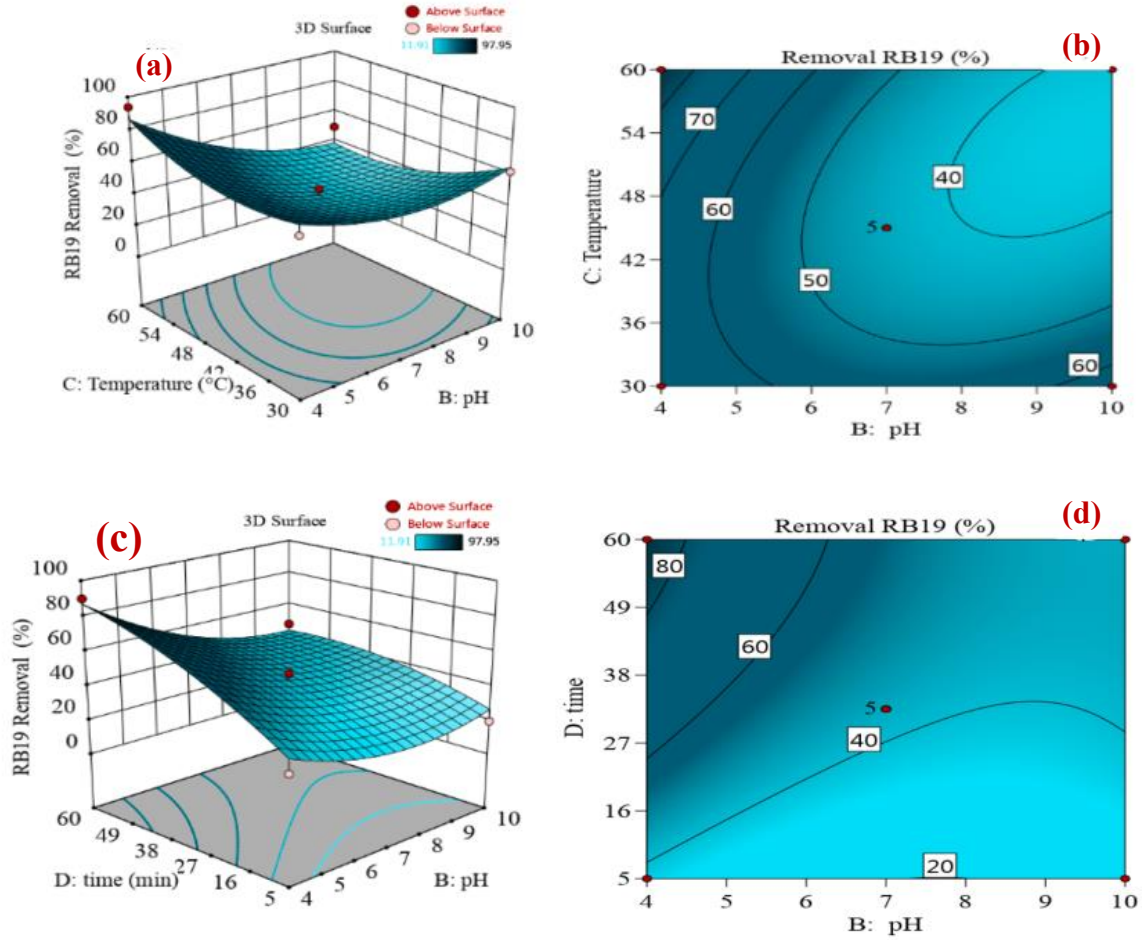
الشكل III.6. مخطط باريتو للتأثيرات الموحدة لاستجابة إزالة RB19.

III.1.1.2.2. أسطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد

توفر مخططات أسطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد (D3) المقدمة في هذه الدراسة تصورًا شاملاً لتفاعل كل مجموعة من متغيرين عند إزالة RB19. من خلال الاحتفاظ بالمتغير المتبقي عند قيمته المركزية، تسمح المخططات الكنتورية بدراسة التأثيرات المجمعّة للعوامل المدروسة وتصور قيم إزالة RB19 لأي مستوى من العوامل. يتيح هذا النهج تحديد مجموعات العوامل المثلى لأعلى إزالة RB19 ويوفر أداة مفيدة للتنبؤ باستجابة إزالة RB19 عند أي مجموعة عوامل معينة. وبالتالي فإن استخدام المخططات الكنتورية يعزز تفسير وفهم النتائج ويدعم صحة وقابلية تطبيق النموذج المطور.

تم رسم أسطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد وخطوط الكنتور ثنائية الأبعاد لتكون بمثابة تمثيلات بيانية لمعادلة الانحدار، وتصور تباينها استجابة لعاملين يؤثران على الامتصاص مع الحفاظ على جميع العوامل الأخرى ثابتة. يوضح الشكل III.7. مخططات أسطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد وخطوط الكنتور ثنائية الأبعاد، والتي تقدم المعلومات المزدوجة المهمة. من وجهة نظر إزالة اللون، تشير النتائج البيانية إلى أن الزيادة في إزالة RB19 من 11.94% إلى 97.95% مرتبطة بارتفاع كل من درجة الحرارة والوقت. يمكن تفسير هذه التأثيرات من خلال إدراك أن عملية امتزاز RB19 على سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ هي عملية ماصة للحرارة بطبيعتها، وتوفر فترة الوقت لجزيئات RB19 فرصة كبيرة لاختراق مسام Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ بشكل أعمق. وبالتالي، يمكن لجزيئات الصبغة

الوصول بفعالية إلى مواقع الامتصاص النشطة الداخلية والتفاعل معها، وبالتالي زيادة عملية الامتصاص الإجمالية، على التوالي.



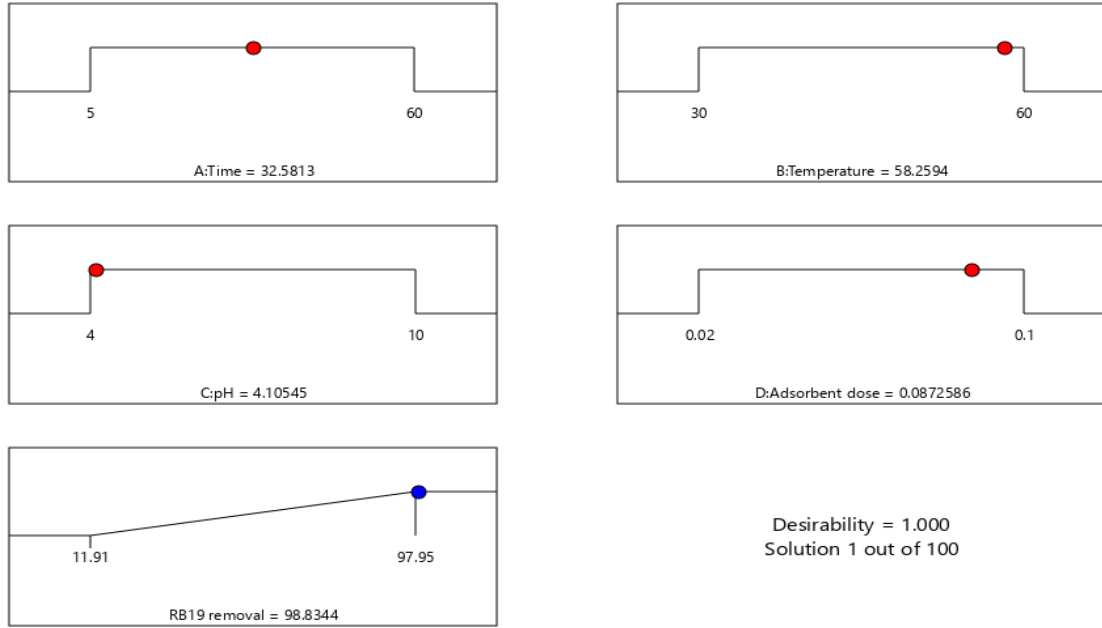
الشكل 7.III. المخططات الكنتورية الثنائية والثلاثية الأبعاد للتفاعلات التربيعية BC و BD،

(a) ثلاثية الأبعاد لـ BC، (b) ثنائية الأبعاد لـ BC، (c) ثلاثية الأبعاد لـ BD، (d) ثنائية الأبعاد لـ BD.

III.2.1.2.2 التحسين

باستخدام معايير التحسين الموضحة سابقاً، تمكنا من تحقيق أقصى قدر من الرغبة بنسبة 100%، والذي كان مرتبطاً بالحد الأقصى لإزالة RB19 بنسبة 97% باستخدام المادة المازة. تم تحديد الظروف المثلى لتحقيق هذا المستوى من الإزالة لتكون الوقت = 32.58 min، ودرجة الحرارة = 58.25 °C، ودرجة الحموضة = 4.10 والجرعة المازة = 0.08g، كما هو موضح في الشكل

III.8.

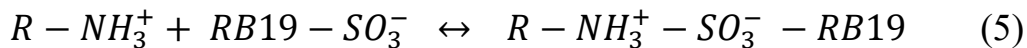


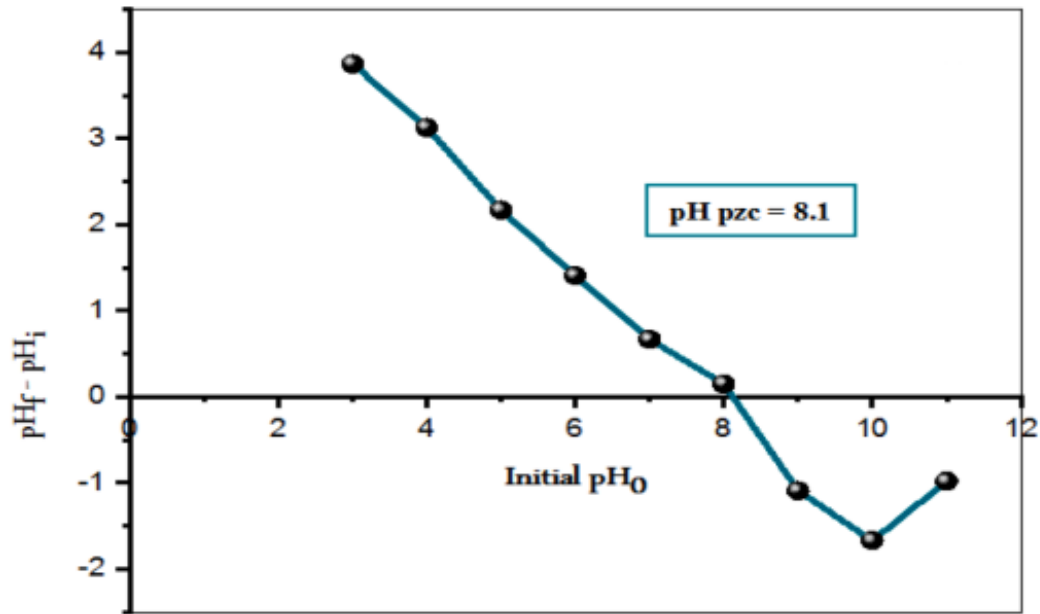
الشكل 8.III. منحدر الرغبة في التحسين.

بعد تنفيذ التشغيل التجريبي في هذه الظروف المثالية، وجدنا أن إزالة RB19 كانت بنسبة 98.2%، وهي قريبة جداً من الاستجابة المتوقعة. وتؤكد هذه النتيجة مدى ملاءمة النموذج للتنبؤ بالاستجابة ضمن نطاق الدراسة.

3.2.III تحليل pH_{pzc}

خلال تجارب BBD (RSM)، لاحظنا أن تغيير الرقم الهيدروجيني بين 4 و 10 أدى إلى تحسين كفاءة إزالة الصبغة لـ RB19 بواسطة Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ من 11.91 إلى 97.95%. لفهم هذا التحسن في الامتزاز، أجرينا تحليل pH_{pzc}. تم تحديد الرقم الهيدروجيني لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ كما هو موضح في الشكل 9.III، تم تحديد نقطة الشحنة الصفرية عند درجة حموضة 8.1، أما عند درجة حموضة أعلى من 8.1، لوحظت إزالة ضعيفة للصبغة بسبب المنافسة الشديدة بين أيونات OH و RB19، مما يؤدي إلى التناثر. ومع ذلك، عندما تنخفض قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى أقل من pH_{pzc} (أقل من 8.1)، تكتسب المادة المازة شحنة موجبة بسبب تحويل المجموعة الأمينية NH₂ إلى NH₃⁺. ونتيجة لذلك يحدث جذب كهروستاتيكي شديد [110]، كما هو موضح في المعادلة (5).

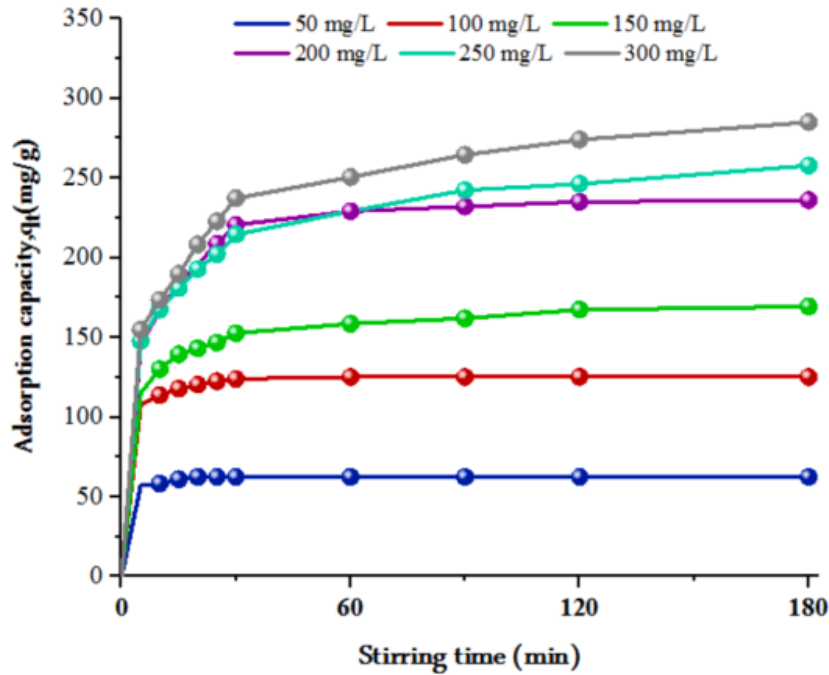




الشكل 9.III. pH_{PZC} لمركب $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$.

4.2.III دراسة الامتزاز

تم فحص قدرة الامتزاز q_t (mg/g) عن طريق تغيير تركيز صبغة RB19 ووقت التلامس. تم الحفاظ على العوامل المثالية، مثل جرعة الممتزات البالغة 0.1g ، ودرجة الحموضة 4، ودرجة الحرارة $45C^\circ$ ، ثابتة أثناء تغيير تركيز صبغة RB19 إلى 50، 100، 150، 200، 250، و 300 mg/L. وفقاً للشكل 10.III، والذي يمثل دالة غير خطية لوقت التحريك، حيث أظهرت جميع المنحنيات المقابلة لتراكيز أولية مختلفة اتجاهًا تصاعديًا خلال أول 30min، وصولاً إلى التوازن قبل 180min. هذه السرعة في الامتصاص تشير إلى أن $Cn-Bn-FSH-Fe_3O_4$ يمتلك إمكانات كيميائية نشطة، مثل وظيفة الإيمين (قاعدة شيف). ارتفعت معدلات الامتصاص لـ RB19 عند تراكيز مختلفة من الصبغة (50، 100، 150، 200، 250، و 300 mg/L) إلى 62.5، 125.2، 171.8، 238.6، 269.2، و 303.2 mg/g على التوالي. ويرجع ذلك إلى التدرج العالي للتركيز، والذي يعمل كقوة دافعة لجزيئات RB19 للتحرك نحو مواقع الامتزاز النشطة.



الشكل 10.III. تأثير وقت التلامس على امتزاز صبغة RB19 بتركيز متعددة بواسطة المركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ ، m = 0.1g ، pH= 4 ، درجة الحرارة = 45C° ، V_{RB19} = 100 ml.

III.5.2 حركية الامتزاز

تقدم اختبارات حركية الامتزاز رؤى إضافية حول كيفية تفاعل المادة المازة مع مرور الوقت [111]. حيث تم استخدام النماذج الحركية غير الخطية من الدرجة الأولى (PFO) والنماذج الحركية غير الخطية من الدرجة الثانية (PSO) لتحليل البيانات التجريبية لامتصاص صبغة RB19 بتركيز اولية مختلفة على مركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. ومن أجل فهم آلية التحكم في عملية الامتزاز، يتم التعبير عن المعادلات غير الخطية للنماذج الحركية PFO [112] و PSO [113] على النحو التالي في المعادلات (6) و (7)، وايضا تم حساب RMSE تعني Root Mean Square Error أو متوسط الجذر التربيعي للأخطاء [114] من خلال المعادلة (8)

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (7)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2} \quad (8)$$

حيث q_t (mg/g) هي كمية صبغة RB19 الممتزة في الوقت (t)، و q_e (mg/g) هي كمية صبغة RB19 الممتزة عند التوازن. k_1 (1/min) هو ثابت المعدل لنموذج الدرجة الأولى الزائفة (PFO)، و k_2 (g/mg min) هو ثابت المعدل لنموذج الدرجة الثانية الزائفة (PSO). ويبين الجدول 3.III معلمات النموذج الحركي وقيم RMSE.

وفقا للبيانات التجريبية يمكن أن نستنتج أن امتزاز جزيئات الصبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ يتبع نموذج PSO لأن قيمة RSME عند PSO والتي بلغت القيمة (5.91) كانت اقل من قيمة RMSE عند PFO والتي كانت (12.63)، هذه النسبة تخص جميع نطاقات التركيز الأولي للامتصاص المدروسة. يشير هذا إلى أن قوى الامتصاص الكيميائي لعبت دورًا مهمًا في امتزاز RB19 على سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، وايضا كان هناك انخفاض تدريجي وملحوظ في قيم ثابت المعدل، حيث انخفضت قيمة k_2 من 2.413 إلى 0.049 g/mg min، وانخفاض طفيف لـ k_1 من 0.506 إلى 0.087 min/1 عندما زاد التركيز الأولي من 50 إلى 300 mg/l.

الجدول 3.III. المعلمات الحركية (PSO، PFO) لامتصاص RB19 بواسطة المركب الحيوي Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.

C (mg/l)	q_e exp (mg/g)	PFO			PSO		
		q_e cal (mg/g)	k_1 (1/min)	RMSE	q_e cal (mg/g)	$k_2 \times 10^{-2}$ (g/mg min)	RMSE
50	60.50	61.54.	0.506	1.623	63.80	2.413	1.053
100	125.2	121.2	0.422	3.447	126.9	0.822	1.317
150	171.8	160.1	0.196	10.385	170.5	0.487	4.001
200	238.69	227.1	0.141	13.930	241.7	0.104	5.398
250	269.22	250.1	0.097	22.059	264.1	0.064	10.992
300	303.27	276.3	0.087	24.370	293.8	0.049	12.728
Average				12.635			5.916

6.2.III متساوي الحرارة الامتزاز

لتقييم قدرة الامتزاز لمركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ لصبغة RB19، ومن أجل فهم التفاعل بين جزيئات صبغة RB19 ومركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، كان لا بد من إجراء متساوي الحرارة الامتزاز باستخدام نماذج التوازن غير الخطية لنموذج لانجميور [115] Langmuir، ونموذج فريندليتش [116] Freundlich، و نموذج تمكين [117] Temkin، و ايضا نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش [118] Dubinin-Radushkevich لتناسب البيانات التجريبية. يتم عرض المعادلات غير الخطية لنماذج التوازن على النحو التالي، لانجميور (9)، فروندليتش (10)، تمكين (11)، دوبينين-رادوشكيفيتش (12) على التوالي.

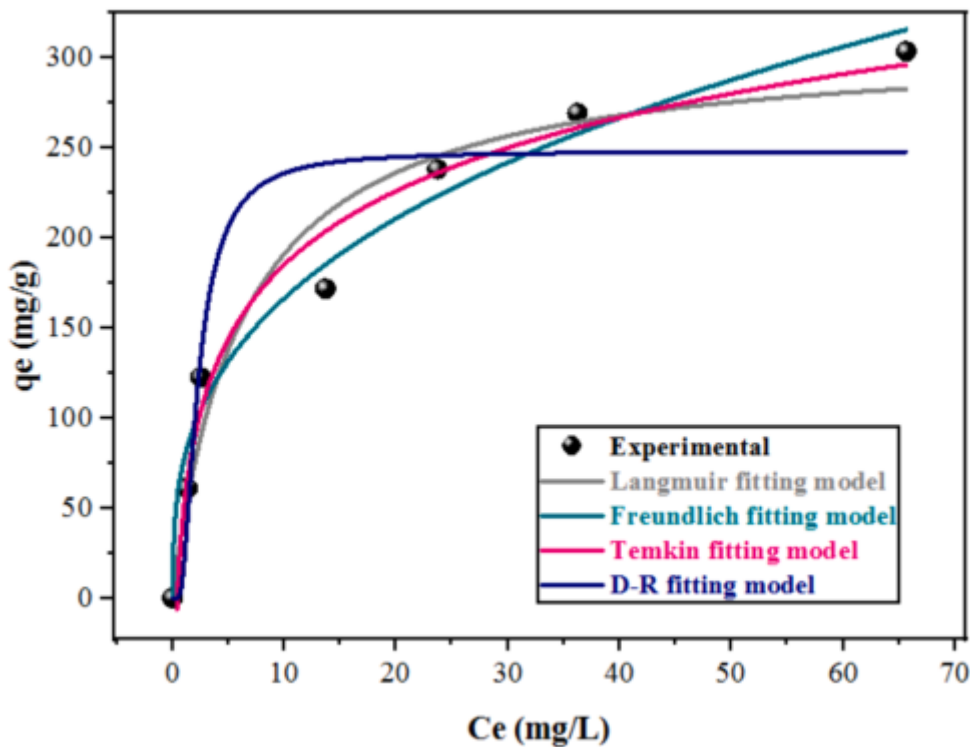
$$q_e = q_{max} K_a C_e / (1 + K_a C_e) \quad (9)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$q_e = RT/b_T \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

$$q_e = q_s e^{-K_D E^2} \quad (12)$$

حيث q_e (mg/g) هي سعة الامتزاز، و q_{max} (mg/g) هي قدرة الامتصاص القصوى، و C_e (mg/L) هو تركيز صبغة RB19 عند التوازن، و K_a هو ثابت Langmuir (L/mg)، و K_f هو ثابت فروندليتش، و K_T هو ثابت تمكين، و q_s تعبر عن سعة الامتصاص (mg/g)، و K_D هو ثابت DR (mol²/Kj)، و E طاقة الامتصاص (Kj/mol). تم جدولة معاملات الأيسوثرم لجميع نماذج متساوي الحرارة المدروسة في الجدول 4.III والموضحة في الشكل 11.III.



الشكل 11.III. متساوي حرارة الامتزاز لصبغة RB19 بواسطة Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. الظروف التجريبية (الجرعة = 0.1 g، الرقم الهيدروجيني = 4، درجة الحرارة = 45 درجة مئوية، وحجم المحلول = 100 mL).

تكشف البيانات لخط تساوي درجة الحرارة الناتج و الموضحة في (الجدول 4.III) عن نتائج مميزة فيما يتعلق بأداء النماذج. يبلغ خطأ الجذر التربيعي المتوسط (RMSE) لنموذج فروندليش 15.4، وبشكل ملحوظ يعتبر أصغر قيمة عند مقارنته بالقيم التي حصلنا عليها من النماذج الأخرى حيث كانت القيمة لنموذج لانجموير (RMSE = 25.9)، وتمكين (RMSE = 17.5)، ودوبينين-رادوشكيفيتش (RMSE = 42.2). وعلى العكس من ذلك، فإن معامل الارتباط (R²) لنموذج فروندليش أعلى بكثير من معامل النماذج الأخرى [62]. يشير هذا التباين إلى أن نموذج فروندليش قد يقدم تمثيلاً أكثر دقة للبيانات التجريبية، مما يشير إلى تفوقه المحتمل في وصف ظاهرة الامتزاز التي تتم دراستها [63]. في نفس السياق، تشير قيمة (n = 2.94) الأكبر من 1 في نموذج فروندليش و طاقة الامتصاص (E = 744.5) التي تتجاوز 16 Kj/mol في نموذج Dubinin-Radushkevich إلى أن عملية الامتصاص الكيميائي تنتقل بسهولة إلى السطح غير المتجانس لـ Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ [119].

الجدول 4.III. معاملات نماذج متساوي حرارة الامتزاز ومعلمات التوازن لامتصاص صبغة RB19 على Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	q _m (mg/g)	309.6
	K _a (L/mg)	0.16
	RMSE	25.9
	R ²	0.92
Freundlich	K _f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	79.15
	N	2.94
	RMSE	15.4
	R ²	0.98
Temkin	K _T (L/mg)	2.256
	b _T (J/mol)	41.9
	RMSE	17.5
	R ²	0.96
Dubinin–Radushkevich (D-R)	q _s (mg/g)	301.5
	KD (mol ² /Kj ²)	9.02 × 10 ⁻⁷
	E (KJ/mol)	744.5
	RMSE	42.2
	R ²	0.85

7.2.III الديناميكا الحرارية الامتزاز

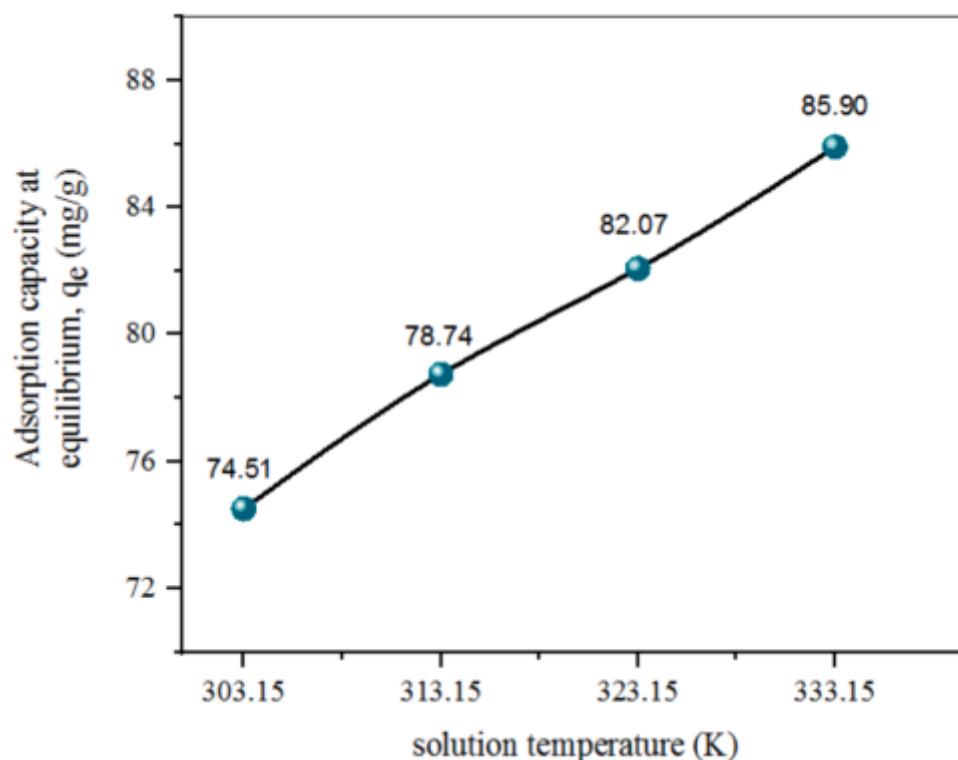
تم تقييم الجدوى الديناميكية الحرارية لامتزاز RB19 في درجات حرارة مختلفة من خلال فحص المعلمات الديناميكية الحرارية، بما في ذلك تغير المحتوى الحراري القياسي (°ΔH)، وتغير الطاقة الحرة القياسية (°ΔG)، وتغير الإنتروبيا القياسي (°ΔS). ولحساب هذه المعلمات استخدمت المعادلات التالية (15,14,13) [120][121][122]، على التوالي:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$K_d = q_e / C_e \quad (14)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (15)$$

كانت الدراسة الديناميكية الحرارية بمثابة الاختبار الأخير لتقديم رؤى قيمة حول المبادلات الحرارية العاملة تحت تأثير درجات حرارة المتغيرة، يتم تلخيص النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول 5.III. وفقاً لبيانات الشكل 12.III. تم تحديد الخواص الديناميكية الحرارية وتم حساب هذه القيم بدقة. حيث يتضح من الشكل 12.III أن زيادة في سعة الامتصاص لـ RB19 من 74.51 إلى 85.90 mg/g لوحظت مع زيادة درجة حرارة المحلول من 303.15 إلى 333.15 كلفن. يشير هذا إلى أن عملية الامتصاص أظهرت سلوكاً ماصاً للحرارة. تم تأكيد هذا الاستنتاج من خلال القيمة الإيجابية التي تم الحصول عليها لتغير المحتوى الحراري (ΔH) البالغ 15.9 KJ/mol. يشير وجود قيم سلبية لـ (ΔG)، والتي تتراوح من -2.06 KJ/mol إلى -3.88 KJ/mol، إلى الطبيعة التلقائية لعملية امتصاص RB19 على Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄. كما تشير القيمة الموجبة لـ (ΔS) عند 0.06 J/mol·K إلى زيادة في درجة العشوائية عند واجهة السائل-الصلب. تُعزى هذه الملاحظة إلى زيادة امتزاز جزيئات الماء من سطح Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ [122]، نتيجة لامتناز RB19.



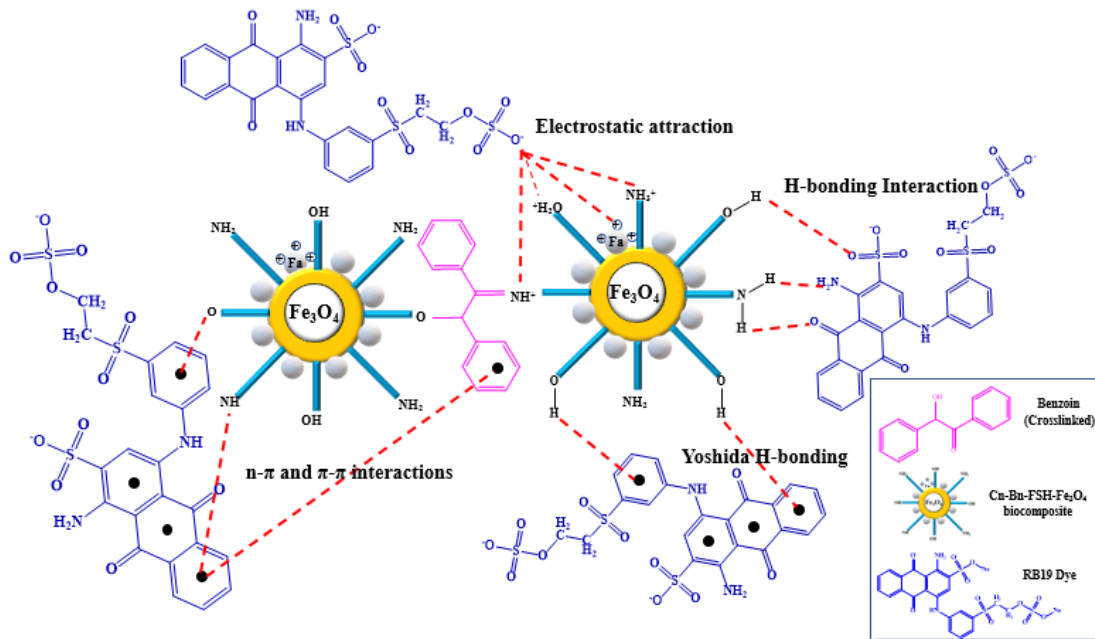
الشكل 12.III. منحنى قدرة امتزاز RB19 على Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ بدلالة درجة حرارة.

الجدول 5.III. يعرض الجدول النتائج التي تم الحصول عليها لدراسة الديناميكا الحرارية.

T(K)	Ln k _d	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol.K)
303.15	0.82	-2.06	15.9	0.06
313.15	1.02	-2.65		
323.15	1.19	-3.19		
333.15	1.40	-3.88		

8.2.III آلية الامتزاز

إن اقتراح آلية الامتزاز له أهمية قصوى في تعزيز توضيح سلوك الامتزاز لصبغة RB19 على Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، مما يسهل فهمًا أكثر وضوحًا [123]. وفقًا لذلك، فإن تصميم Box- Behnken (BBD) لعب دورًا محوريًا في اختيار أفضل الظروف التجريبية لأنه في ظل هذه الظروف (الوسط الحمضي)، زادت قوة التفاعل الكهروستاتيكي. وقد نتجت هذه الزيادة عن المجموعات الكهروسالبية لوظيفة الإيمين الشبيهة بالمتزر Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ (قاعدة شيف)، والهيدروكسيل، والأمين والتي أثارت عند البروتون السلفونات الأنيونية (R- SO₃ -) لصبغة RB19 لمهاجمة هذه المواقع النشطة [110]. يفترض هذا وجود تفاعل رابطة هيدروجينية، ربما يحدث بين الهيدروجين الموجود في المركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ والكبريت والأكسجين في بنية الصبغة المذابة. وقد تم تأكيد ذلك من خلال تحليل FTIR وعززته النسبة المئوية لمحتوى الأكسجين (Wt.% = 3.13) والقيمة المتزايدة لطيف الكبريت الملحوظ في تحليل EDX. علاوة على ذلك، تم إثبات تفاعلات n-π بين الإلكترونات الزوجية الوحيدة لذرات الأكسجين والنيروجين في Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ والحلقات العطرية لـ RB19. بالإضافة إلى ذلك، تشارك الحلقات العطرية للبنزوين في تفاعلات π-π مع مدارات π للحلقات العطرية في البنية الجزيئية لـ RB19. يساهم التعايش بين هذه التفاعلات المتنوعة بشكل جماعي في زيادة فعالية الامتصاص الملحوظة في صبغة RB19 ونظام مركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، كما هو موضح في الشكل التخطيطي الشكل 13.III.



الشكل III.13. رسم توضيحي لآلية الامتزاز المحتملة بين مركب Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ وصبغة

.RB19

3.III مناقشة نتائج المركب الحيوي CS/CLS/ Benz/Fe₃O₄1.3.III توصيف المركب CS/CLS/ Benz/Fe₃O₄1.1.3.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

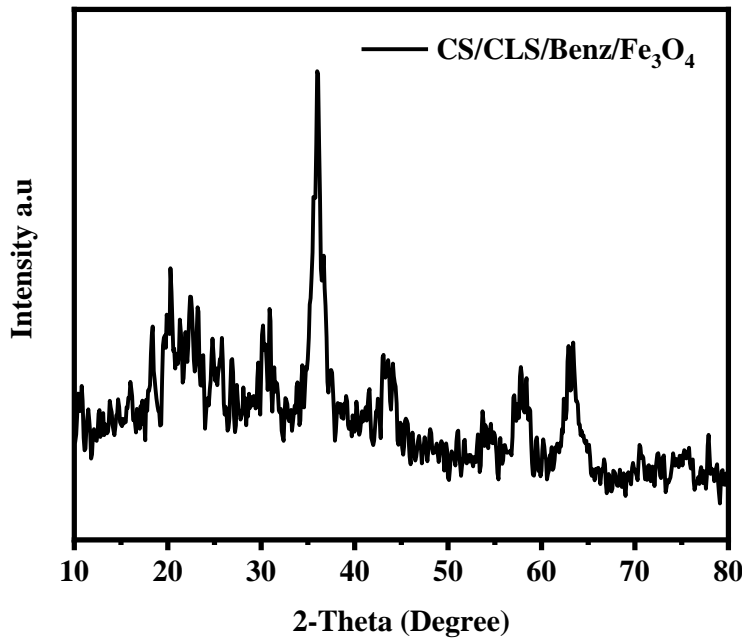
المركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ يمتلك خصائص سطحية جيدة تعزز من فعاليته في تطبيقات الامتزاز موضحة في الجدول 6.III. المساحة السطحية الكبيرة وقطر المسام المتوسط ونسبة الأميئات العالية تجعل المركب فعالاً في إزالة الملوثات من المحاليل المائية، مما يجعله مرشحاً قوياً للتطبيقات البيئية، حيث تشير هذه القيمة $15.2656 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى المساحة السطحية الفعالة للمركب كما تم قياسها باستخدام طريقة BET (Brunauer–Emmett–Teller). هذه المساحة السطحية تعتبر جيدة وتدل على أن المركب يمتلك قدرة جيدة على الامتزاز. يمكن أن تكون هذه المساحة السطحية الكبيرة ناتجة عن البنية المسامية للمركب، مما يوفر مواقع امتزاز متعددة على سطحه. تعتبر هذه الخاصية مهمة في تطبيقات الامتزاز. أما بالنسبة لـ 14.1378 نانومتر فهي تشير إلى متوسط حجم المسام في المركب. هذا النطاق من الأقطار يعتبر متوسط الحجم ويدل على وجود مسام متوسطة الحجم ضمن التركيب البيوي للمركب. وجود مسام بهذا الحجم يعزز من قدرة المركب على الامتزاز لأنه يوفر مساحات سطحية داخلية كبيرة يمكنها التفاعل مع الملوثات أو الجزيئات الأخرى. و بالنسبة لقيمة الأميئات %36 تعكس هذه القيمة نسبة مجموعات الأميئات الحرة (NH₂) الموجودة على سطح المركب. تعتبر مجموعات الأميئات من المجموعات الوظيفية الفعالة التي يمكن أن تتفاعل مع العديد من الملوثات والجزيئات عبر روابط هيدروجينية، روابط كهروستاتيكية، وتفاعلات تساهمية. نسبة الأميئات العالية تشير إلى أن المركب يمتلك قدرة عالية على الامتزاز عبر تفاعلات مختلفة. ومنه تجمع هذه النتائج تشير إلى أن مركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ يمتلك خصائص سطحية مميزة تجعله مرشحاً جيداً لتطبيقات الامتزاز البيئي. المساحة السطحية الكبيرة وقطر المسام المتوسط يعززان من قدرة المركب على الامتزاز والتفاعل مع الملوثات. نسبة الأميئات العالية تزيد من فعالية المركب عبر توفير مواقع تفاعل متعددة. هذه الخصائص تجعل المركب مناسباً لتطبيقات مثل إزالة الصبغات، الملوثات العضوية، والمعادن الثقيلة من المحاليل المائية.

الجدول 6.III. الخصائص السطحية لمركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

Analysis	CS/CLS/Benz/Fe ₃ O ₄
Surface properties	
BET surface area (m ² /g)	15.2656
Mean pore diameter (nm)	14.1378
pH-Potentiometric titration NH ₂ (%)	36%

2.1.3.III تحليل XRD للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

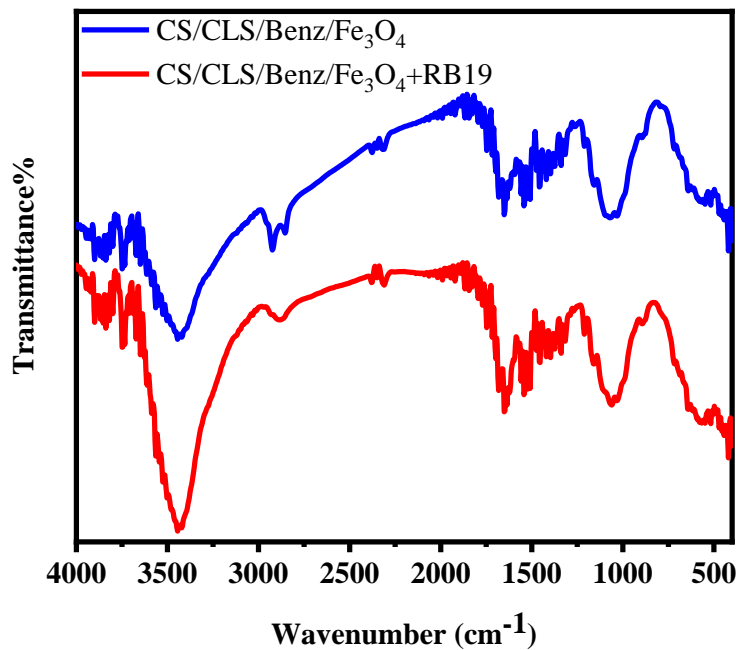
تشير نتائج طيف XRD للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ والممثلة في الشكل 14.III، إلى وجود العديد من القمم المميزة التي تعكس التركيب البلوري المعقد والمتعدد المكونات للمركب. نجد أن القمم عند 10.4° و 18.5° θ ترتبط بشكل رئيسي بالهياكل البلورية للشيتوزان (Chitosan) والمقابلة لمستويات الشبكة البلورية (001) و (020) على التوالي [124]. بالإضافة إلى ذلك، تظهر قمم حيود واضحة لأنماط XRD لكاربوكسيميثيل سليولوز (Carboxymethyl Cellulose, CMC)، وهو بوليمر شبه بلوري يميز السليولوز. تظهر قممه عند 20° و 21.5° θ والتي تتماشى مع المستويات البلورية (011) و (002) للسليولوز [125]. هذه القمم تشير إلى أن الشيتوزان والسليولوز يحتفظان ببعض من هيكليهما البلوري في المركب. أما القمم الحادة والمميزة عند 30.1°، 35.5°، 43.1°، 53.5°، 57.0°، و 62.7° فتشير بوضوح إلى وجود Fe₃O₄. هذه القمم تتوافق مع الخطوط البلورية (022)، (113)، (004)، (224)، (115)، و (044) على التوالي، وتتوافق أيضاً مع النمط الثابت لـ Fe₃O₄ (JCPDS No. 19-0629) والتي تعتبر قمم مميزة لـ Fe₃O₄. يشير هذا إلى أن أكسيد الحديد المغناطيسي موجود بتركيبه البلوري المغناطيسي المميز، مما يعزز من الخصائص المغناطيسية للمركب.



الشكل III.14. طيف XRD للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄.

III.1.3.3 تحليل الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

في الشكل III.15 طيف اشعة تحت الحمراء للمركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ و للمركب CS-CLS/Benz/Fe₃O₄+RB19 أي للمركب الحيوي بعد الامتزاز، حيث لاحظنا عند تحليل الاطياف انها متشابهة والاختلاف الوحيد هو الازاحة التي حدثت لبعض القمم للطيف بعد الامتزاز وهذا يدل على ان المجموعات الوظيفية قد شاركت في الامتزاز، نلاحظ في طيف الأشعة للمركب CS-CLS/Benz/Fe₃O₄ قمة واسعة عند 3400cm⁻¹ وهذا بسبب تداخل الاهتزازات تمدد بين OH و N-H من الشيتوزان والسليولوز وقاعدة شيف [126]. اما القمة الموجودة في 2800-3000cm⁻¹ فسببها هو اهتزاز تمدد لـ C-H من الشيتوزان والسليولوز [127]، قمة حادة في 1650 cm⁻¹ يعود الى اهتزاز التمدد C=N من قاعدة شيف، القمم التي ظهرت في المجال 1400-1600cm⁻¹ تعود الى اهتزازات التمدد العطرية C=C من قاعدة شيف واهتزازات انحاء C-H من الشيتوزان والسليولوز [127]، اما بالنسبة للقمم الموجودة في المجال 1250-1020 cm⁻¹ فهي بسبب اهتزازات تمدد CO-C و CN من الشيتوزان والسليولوز [128]، اهتزاز CH₂ من السليولوز ظهر عند القمة 890cm⁻¹ و اهتزاز تمدد لرابطة Fe-O من Fe₃O₄ ظهر عند القمة الموجودة في المجال 570-580cm⁻¹ [129]. تؤكد هذه القمم بشكل جماعي وجود وبنية الشيتوزان والسليولوز و Fe₃O₄ وقاعدة شيف في المادة المركبة عند ملاحظتها في طيف الأشعة تحت الحمراء.

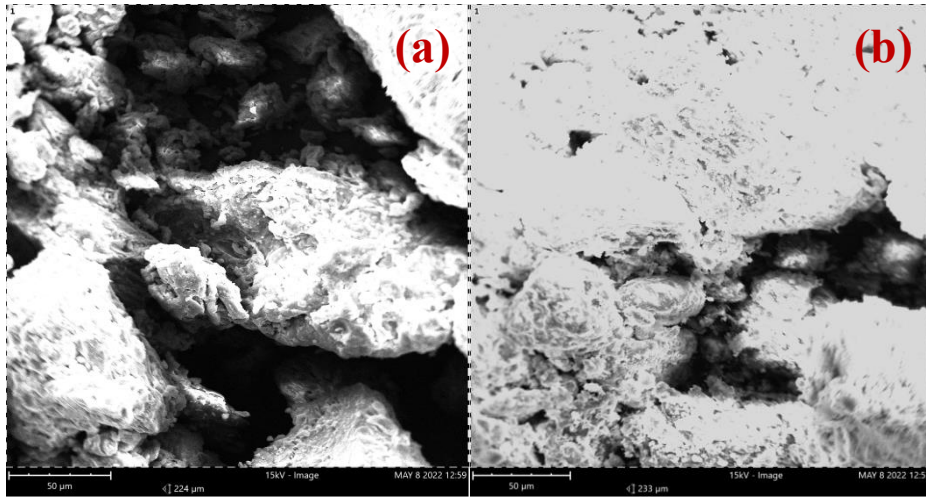


الشكل 15.III. طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR للمركب CS-CLS/Benz/Fe₃O₄ و للمركب

CS-CLS/Benz/Fe₃O₄+RB19

4.1.3.III تحليل SEM

يعرض الشكل 16.III صور المجهر الإلكتروني الماسح مورفولوجيا السطح للمركب (a) CS-CLS/Benz/Fe₃O₄ قبل و (b) بعد التفاعل مع صبغة RB19. تُظهر الصورة (a) سطحًا مساميًا وخشنيًا بنسيج حبيبي غير منتظم، مما يشير إلى مساحة سطح عالية ومساحة فراغ كبيرة، وهي مفيدة للامتصاص. في المقابل، تكشف الصورة (b) عن سطح أكثر سلاسة وأكثر إحكامًا، مما يشير إلى أن صبغة RB19 قد تم امتزازها، وملأت المسام واستقرت على سطح المادة. تشير التغييرات البنيوية، مثل انخفاض المسامية والملمس الأكثر تجانسًا في الصورة (b)، إلى الامتصاص الناجح للصبغة على مادة CS-CLS/Benz/Fe₃O₄. توضح هذه المقارنة قدرة المادة الفعالة على الامتصاص، كما يتضح من التغييرات المورفولوجية الملحوظة بعد الامتصاص.



الشكل 16.III. صور المجهر الإلكتروني الماسح للمركب (a) CS-CLS/Benz/Fe₃O₄ و للمركب (b) CS-CLS/Benz/Fe₃O₄+RB19.

2.3.III تحليل استجابة إزالة RB19 %

1.2.3.III تحليل نموذج BBD

في هذا الجزء من الدراسة تم الاستعانة ببرنامج BBD-RSM ، وذلك لتحليل ودراسة التأثيرات الفردية والتفاعلية للعوامل المستقلة على استجابة وإزالة الصبغة، حيث اعتمدنا طوال هذه الدراسة على ذات المتغيرات وهي A(pH) ، B(Time) ، C(Adsorption dose) ، D(Temperature) و تم بعدها استخدام تحليل التباين (ANOVA) للتحليل الإحصائي للنتائج التجريبية لإزالة الصبغة ، النتائج موضحة في الجدول 7.III.

الجدول 7.III. نتائج ANOVA للنموذج التربيعي لإزالة الصبغة.

Source	Sun of Squares	df	Mean Square	F-Value	P-Value
Model	14845.56	14	1060.40	19.16	< 0.0001
A-pH	2125.61	1	2125.61	38.41	< 0.0001
B-Time	3405.05	1	3405.05	61.53	< 0.0001
C-Adsorption Dose	6279.19	1	6279.19	113.46	< 0.0001
D-Temperature	57.95	1	57.95	1.05	0.3235
AB	281.07	1	281.07	5.08	0.0408
AC	134.68	1	134.68	2.43	0.1411

AD	453.90	1	453.90	8.20	0.0125
BC	89.40	1	89.40	1.62	0.2245
BD	3.65	1	3.65	0.0659	0.8011
CD	22.85	1	22.85	0.4129	0.5309
A ²	797.48	1	797.48	14.41	0.0020
B ²	254.04	1	254.04	4.59	0.0502
C ²	25.96	1	25.96	0.4691	0.5046
D ²	669.98	1	669.98	12.11	0.0037
Residual	774.80	14	55.34		
Lack of Fit	725.79	10	72.58	5.92	0.0506
Pure Error	49.01	4	12.25		
Cor Total	15620.35	28			

$$R^2 = 95.04\%; \text{ Adjusted } R^2 = 90.08\%; \text{ Predicted } R^2 = 72.75\%.$$

تشير نتائج تحليل التباين (ANOVA) إلى أن النموذج التربيعي المستخدم يفسر 95.04% من التباين في بيانات إزالة الصبغة RB19، مما يدل على قوة وسلامة النموذج. العوامل الفردية مثل الحموضة (pH)، الوقت، وجرعة الامتزاز لها تأثيرات كبيرة وإحصائية على إزالة الصبغة RB19 مع قيم F مرتفعة و $P < 0.0001$ لكل منها. بالمقابل، درجة الحرارة ليست ذات تأثير كبير ($P = 0.3235$). التفاعلات بين العوامل أظهرت أن التفاعل بين الحموضة والوقت (AB) ذات دلالات إحصائية ($P = 0.0408$)، بينما معظم التفاعلات الأخرى ليست ذات دلالة إحصائية باستثناء التفاعل بين الحموضة ودرجة الحرارة ($P = 0.0125$) (AD). التأثيرات التربيعية للحموضة ودرجة الحرارة مهمة، مما يعزز من دقة النموذج، بينما التأثير التربيعي لجرعة الامتصاص والوقت كانت غير مهمة. النموذج لديه قدرة جيدة على التنبؤ بالبيانات الجديدة مع $\text{Predicted } R^2 = 72.75\%$. بشكل عام، يعكس النموذج فهمًا قويًا للعوامل المؤثرة في إزالة الصبغة ويظهر قدرة تنبؤية جيدة.

حيث تظهر المعادلة (16) النموذج التربيعي بالشكل التالي :

$$\begin{aligned} \text{Removal of Dye} = & 14.06 - 2.97 * \text{pH} + 4.28 * \text{Time} + 2224.77 * \\ & \text{Adsorption Dose} - 2.33 * \text{Temperature} - 0.27 * \text{pH} * \text{Time} - 96.70 * \text{pH} * \\ & \text{Adsorption Dose} - 0.23 * \text{pH} * \text{Temperature} + 0.0063 * \text{Time} * \text{Temperature} - \\ & 7.966 * \text{Adsorption Dose} * \text{Temperature} + 1.23 * \text{pH}^2 - 0.062 * \text{Time}^2 - \\ & 5001.66 * \text{Adsorption Dose}^2 + 0.045 * \text{Temperature}^2 \end{aligned} \quad (16)$$

المعادلة المقدمة توضح العلاقة بين عدة عوامل (pH، الوقت، جرعة الامتزاز، ودرجة الحرارة) ومدى تأثيرها على إزالة صبغة RB19

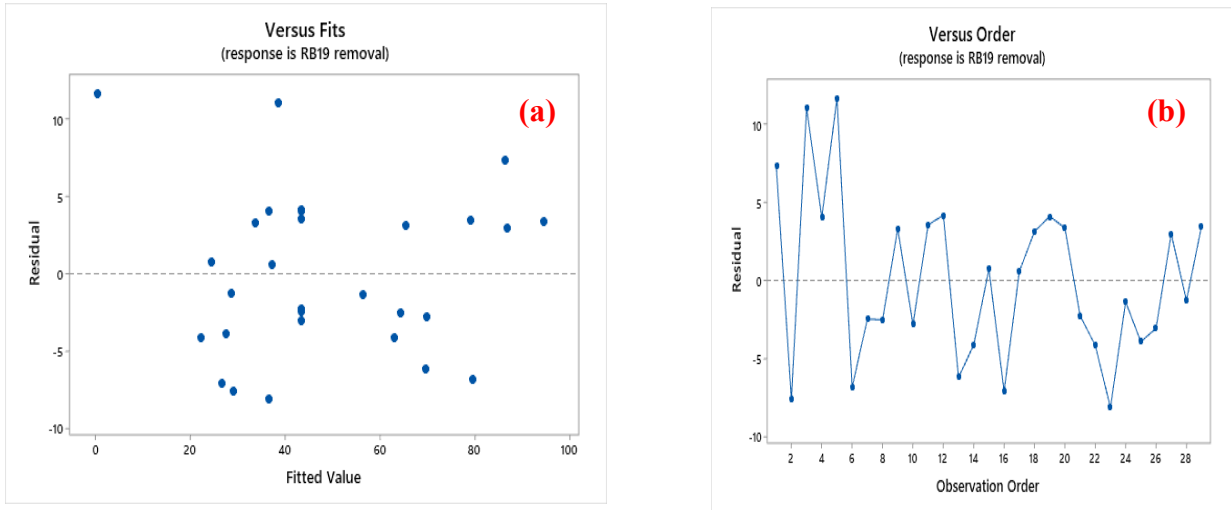
وعند تحليل المعادلة كانت النتائج كالتالي الوقت وجرعة الامتزاز هما العاملان الرئيسيتان التي تزيد من كفاءة إزالة الصبغة، بينما تؤثر الحموضة ودرجة الحرارة سلباً. التفاعلات بين العوامل توضح أن هناك تعقيدات إضافية يمكن أن تؤثر على الكفاءة. التأثيرات التربيعية تشير إلى أن هناك مستويات مثلى لبعض العوامل حيث يمكن أن تتغير تأثيراتها بناءً على القيم المعطاة، لدى pH^2 تأثيره إيجابي مما يشير إلى أن هناك تأثيراً تربيعياً يزيد من إزالة الصبغة بزيادة الحموضة، ربما بسبب تأثيرات معقدة على التوازن الأيوني، أيضاً بالنسبة لدرجة الحرارة² تأثيره إيجابي صغير، مما يشير إلى أن زيادة درجة الحرارة ضمن مدى معين يمكن أن يكون له تأثير إيجابي طفيف على إزالة الصبغة، أما الوقت² تأثيره سلبي صغير، مما يشير إلى أن هناك حدًا أمثل للوقت بعده تقل كفاءة إزالة الصبغة، والتأثير السلبي الكبير كان في جرعة الامتصاص² أي أن هناك حدًا أمثل لجرعة الامتزاز بعده تقل كفاءة إزالة الصبغة بشكل كبير.

III.1.1.2.3 تحليل المتبقيات بالنسبة للقيم المتوقعة والترتيب الزمني لإزالة صبغة RB19

يوضح الشكل III.17. a العلاقة بين المتبقيات (الفروقات بين القيم الفعلية والقيم المتوقعة) والقيم المتوقعة لعملية إزالة صبغة RB19. في هذا النوع من الرسوم البيانية، يُتوقع توزيع المتبقيات بشكل عشوائي حول الخط الأفقي (صفر)، مما يدل على أن النموذج الإحصائي الملائم لا يظهر أي نمط معين في الخطأ. في الرسم البياني، يمكن ملاحظة أن النقاط لا تتبع نمطاً معيناً، ولكن هناك بعض التشتت في القيم المتبقية بعيداً عن الصفر، مما يشير إلى أن النموذج يتناسب بشكل عام مع البيانات، على الرغم من وجود بعض الانحرافات التي قد تكون ناتجة عن عوامل غير مدمجة في النموذج أو تقلبات طبيعية في البيانات.

بينما الشكل III.17. b يوضح توزيع المتبقيات بمرور الوقت (وفقاً لترتيب الملاحظات). يساعد هذا النوع من التحليل في تحديد ما إذا كانت هناك أي أنماط زمنية أو اتجاهات في البيانات التي لم يتم التقاطها بواسطة النموذج. في الرسم، يمكن ملاحظة وجود تذبذب واضح للمتبقيات مع مرور الوقت، مما قد يشير إلى تأثيرات زمنية أو دورية لم يتم تضمينها في النموذج. ومع ذلك، التوزيع يبدو غير منتظم، مما يشير إلى أن النموذج قد يكون مناسباً.

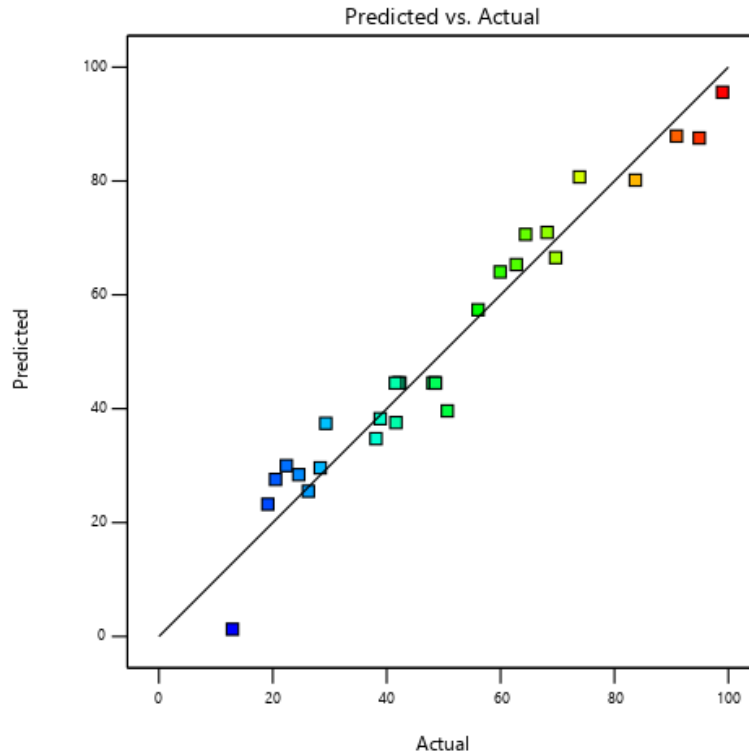
أي انه نتائج الشكل 17.III. تشير إلى أن النموذج المستخدم لإزالة صبغة RB19 مناسب إلى حد ما، حيث يتم توزيع المتبقيات بشكل عشوائي نسبياً حول الصفر، مما يشير إلى أن الأخطاء تتوزع بشكل طبيعي. ومع ذلك، يُظهر الرسم البياني مقابل ترتيب الملاحظات بعض التذبذب الذي قد يعكس تأثيرات زمنية لم يتم تفسيرها بالكامل بواسطة النموذج.



الشكل 17.III. (a) الرسم البياني للمتبقيات مقابل القيم المتوقعة (Residuals vs. Fitted Values) ، (b) الرسم البياني للمتبقيات مقابل الترتيب الزمني للملاحظات (Residuals vs. Observation Order) ، (Order

2.1.2.3.III منحنى المتغيرات الفعلي مقارنة بالمتغيرات المتوقعة

مخطط المتغيرات الفعلية والمتغيرات المتوقعة هو أداة تحليلية تُستخدم في نماذج الانحدار والإحصاء لتحليل مدى توافق النموذج مع البيانات الفعلية، حيث يمكننا من رؤية مدى اقتراب أو ابتعاد القيم المتوقعة عن القيم الفعلية، ويُعطي فكرة عن أخطاء التنبؤ (Prediction Errors) ومناطق القوة والضعف في النموذج. وهذا ما تم توضيحه في الشكل 18.III، يمكن الملاحظة ان النموذج مناسب جدا وقريب للمثالية لان المخطط يكشف عن علاقة خطية بين القيم الفعلية والمتوقعة، والعلاقة الخطية القوية تعني أن التغير في القيم الفعلية يُترجم بشكل متناسب إلى تغير في القيم المتوقعة، مما يدل على أن النموذج يعكس البيانات بشكل دقيق، وانه يتنبأ بدقة باستجابة ازالة الصبغة.



الشكل III.18. منحنى المتغيرات الفعلي مقارنة بالمتغيرات المتوقعة.

III.3.1.2.3 المخططات ثلاثية الابعاد (مخططات كنتورية) لدراسة امتزاز صبغة RB19 على المركب الحيوي

تُستخدم المخططات الثلاثية الابعاد بشكل واسع في تحليل البيانات التجريبية والنماذج الإحصائية لفهم تأثير العوامل المختلفة وتفاعلاتها على النتائج المرجوة. في دراسة تأثير العوامل المختلفة على عملية إزالة الصبغة، توفر المخططات الكنتورية وسيلة بصرية فعالة لتحديد كيفية تفاعل العوامل مع بعضها البعض وكيف يؤثر هذا التفاعل على كفاءة إزالة الصبغة. تركز هذه الدراسة على تحليل التفاعلات بين عدة عوامل رئيسية تشمل الوقت، درجة الحرارة، الأس الهيدروجيني (pH)، وجرعة المادة المازة.

الشكل III.19.a يوضح تأثير جرعة الممتز ودرجة الحموضة (pH) على نسبة إزالة الصبغة. بزيادة جرعة الممتز، تزداد نسبة إزالة الصبغة بشكل ملحوظ. هذا يمكن تفسيره بزيادة المواقع النشطة المتاحة لامتزاز صبغة RB19 على سطح الممتز CS/CLS/Benz/Fe₃O₄. عند جرعات أعلى، يكون هناك عدد أكبر من المواقع المتاحة لالتقاط جزيئات الصبغة. أما بالنسبة لتأثير درجة الحموضة، فهي تلعب دورًا حاسمًا في عملية الامتزاز. عند pH = 4، تكون نسبة الإزالة في أعلى مستوياتها،

وهو ما يتماشى مع $pH_{pzc} = 7$ للمركب، حيث يكون السطح مشحونًا إيجابيًا، مما يعزز الجذب الكهروستاتيكي للأنيونات في صبغة RB19.

اما في الشكل **III.19.b** يتضح تأثير جرعة الممتز ودرجة الحرارة على نسبة إزالة الصبغة. كما هو الحال في المخطط (a)، زيادة جرعة الممتز تؤدي إلى زيادة نسبة إزالة الصبغة، مما يعزز الفرضية بأن زيادة المواقع النشطة تؤدي إلى تحسين الامتزاز. بزيادة درجة الحرارة، تزداد نسبة إزالة الصبغة. هذا يمكن تفسيره بزيادة حركة الجزيئات وزيادة التفاعل بين الصبغة والممتز. عند درجات حرارة أعلى، تكون الجزيئات أكثر نشاطًا، مما يزيد من احتمالية تفاعلها مع المواقع النشطة على سطح الممتز.

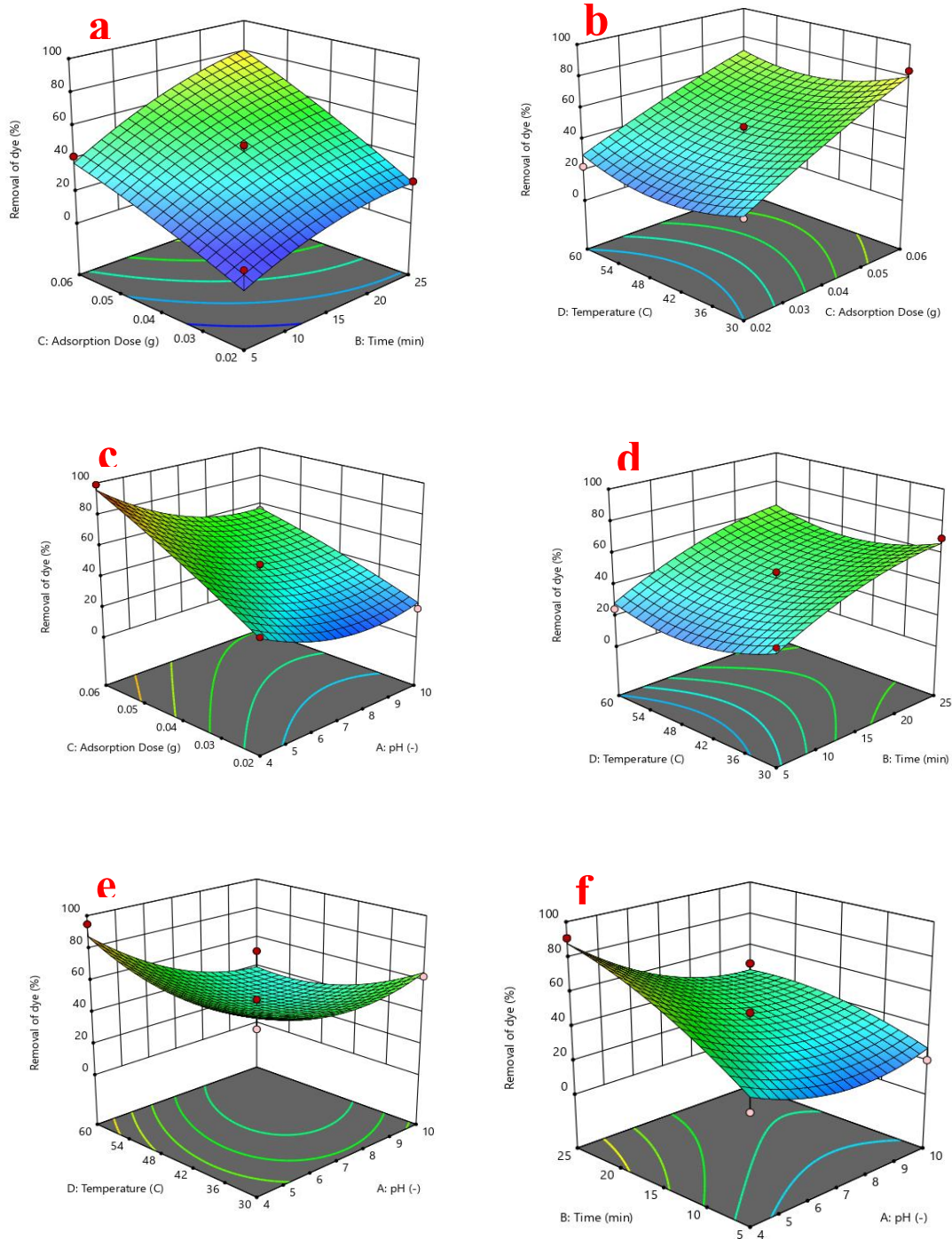
بالنسبة للشكل **III.19.c** يعرض تأثير جرعة الممتز والوقت على نسبة إزالة الصبغة. زيادة جرعة الممتز تؤدي إلى زيادة نسبة إزالة الصبغة، مما يعزز الفرضية بأن زيادة المواقع النشطة تؤدي إلى تحسين الامتزاز. بزيادة الوقت، تزداد نسبة إزالة الصبغة حتى تصل إلى نقطة توازن حيث لا يحدث زيادة كبيرة بعد ذلك. هذا يشير إلى أن جميع المواقع النشطة على الممتز قد تم شغلها وأن النظام قد وصل إلى حالة توازن ديناميكي.

الشكل **III.19.d** يوضح تأثير درجة الحموضة (pH) ودرجة الحرارة على نسبة إزالة الصبغة. تأثير درجة الحموضة يتماشى مع ما تم توضيحه في المخطط (a)، حيث تلعب درجة الحموضة دورًا مهمًا في عملية الامتزاز. بزيادة درجة الحرارة، تزداد نسبة إزالة الصبغة. هناك تفاعل مشترك بين درجة الحموضة ودرجة الحرارة حيث يمكن أن تؤدي قيم معينة لكل منهما إلى تحسين نسبة الإزالة. عند pH منخفض ودرجة حرارة مرتفعة، يمكن أن تكون نسبة الإزالة أعلى بسبب تعزيز التفاعلات الكهروستاتيكية والترابط الهيدروجيني.

الشكل **III.19.e** يبين تأثير درجة الحموضة (pH) والوقت على نسبة إزالة الصبغة. تأثير درجة الحموضة مشابه لما هو موضح في المخططات السابقة. عند قيم معينة من pH، تكون نسبة الإزالة في أعلى مستوياتها. بزيادة الوقت، تزداد نسبة إزالة الصبغة حتى تصل إلى نقطة توازن. التفاعل بين درجة الحموضة والوقت يمكن أن يؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة عند قيم معينة لكل منهما. عند $pH = 4$ ، وزيادة الوقت، تزداد نسبة الإزالة بسبب التفاعلات المستقرة بين الصبغة والممتز.

الشكل **III.19.f** يعرض تأثير درجة الحرارة والوقت على نسبة إزالة الصبغة. بزيادة درجة الحرارة، تزداد نسبة إزالة الصبغة. هذا يمكن تفسيره بزيادة حركة الجزيئات وزيادة التفاعل بين الصبغة والممتز. بزيادة الوقت، تزداد نسبة إزالة الصبغة حتى تصل إلى نقطة توازن. التفاعل بين درجة

الحرارة والوقت يمكن أن يؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة عند قيم معينة لكل منهما. عند درجة حرارة مرتفعة ووقت كافٍ، يمكن أن تكون نسبة الإزالة في أعلى مستوياتها بسبب التفاعلات المحسنة بين الصبغة والممتز.



الشكل III.19. المخططات ثلاثية الابعاد لدراسة امتزاز صبغة RB19 على المركب الحيوي، a، المخططات الكنتورية للتفاعل بين الوقت و جرعة الممتز، b المخططات الكنتورية للوقت و جرعة الممتز، c المخططات الكنتورية للتفاعل بين درجة الحرارة والوقت، e المخططات الكنتورية للتفاعل بين درجة الحرارة و pH، f المخططات الكنتورية للزمن و pH.

4.1.2.3.III تحسين الظروف التجريبية لإزالة الصبغة RB19

لرفع كفاءة إزالة الصبغة من المحلول المائي، تمت دراسة تحسين الظروف التجريبية بعناية. يُسهم استخدام أدوات التحسين في البرنامج في تحديد القيم المثلى بدقة، مما يضمن استقرار النتائج ويعزز فعالية العملية التجريبية، ويوفر بيانات دقيقة لتحقيق الأهداف المنشودة في إزالة الصبغة. تشمل هذه المخططات نظرة شاملة حول كيفية تأثير المتغيرات المختلفة على عملية إزالة الصبغة RB19، ويمكن من خلالها تحديد القيم المثلى لكل متغير لضبط الظروف التجريبية وتحقيق أفضل النتائج الشكل 20.III، مما يضمن الحصول على أفضل أداء للممتز تحت الظروف المثلى.

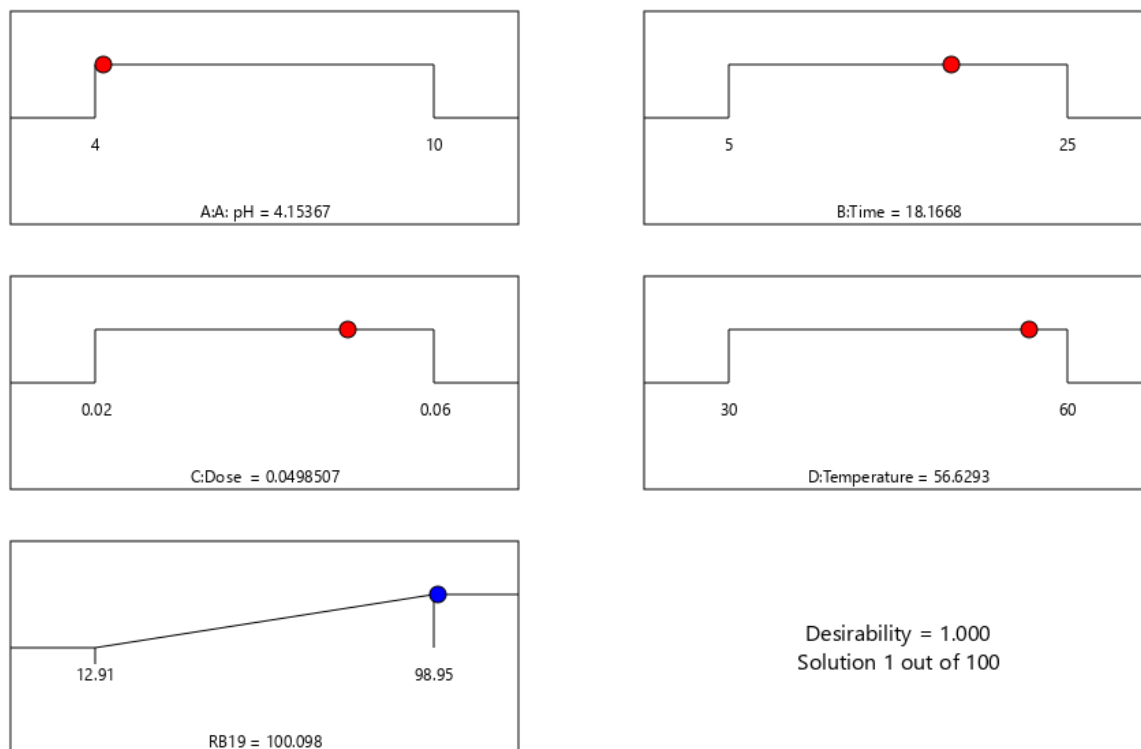
تُظهر الدراسة تأثير درجة الحموضة (pH) على نسبة إزالة الصبغة، حيث تبين أن القيمة المثلى لدرجة الحموضة هي حوالي 4.1367. هذه القيمة مهمة لتحقيق أفضل النتائج، حيث تسهم درجة الحموضة المثلى في تحسين التفاعل بين الممتز والصبغة.

أما بالنسبة لتأثير الوقت على نسبة إزالة الصبغة، فقد تبين أن القيمة المثلى للوقت هي حوالي 18.2668 دقيقة. يشير ذلك إلى أن التفاعل يصل إلى ذروته بعد حوالي 18 دقيقة، مما يوفر وقتًا كافيًا لامتزاز الصبغة على سطح الممتز بشكل فعال.

توضح الدراسة أيضًا تأثير جرعة الممتز على نسبة إزالة الصبغة، حيث تبين أن القيمة المثلى لجرعة الممتز هي حوالي 0.498507g. هذه الجرعة تعتبر الأمثل لتحقيق أفضل النتائج، إذ توفر كمية كافية من المواقع النشطة لامتزاز جزيئات الصبغة.

تُظهر النتائج تأثير درجة الحرارة على نسبة إزالة الصبغة، حيث تبين أن القيمة المثلى لدرجة الحرارة هي حوالي 56.6293°C. هذه القيمة تعد الأمثل لضبط درجة الحرارة في التجربة، حيث تزيد درجة الحرارة من حركة الجزيئات وتفاعلها مع الممتز.

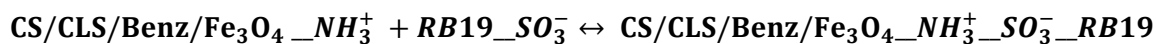
عند تطبيق هذه المتغيرات تجريبياً، تم تحقيق نسبة إزالة تبلغ 99.05%. هذه النتيجة تعكس فعالية تحسين الظروف التجريبية في تعزيز كفاءة إزالة الصبغة RB19 من المحلول المائي.



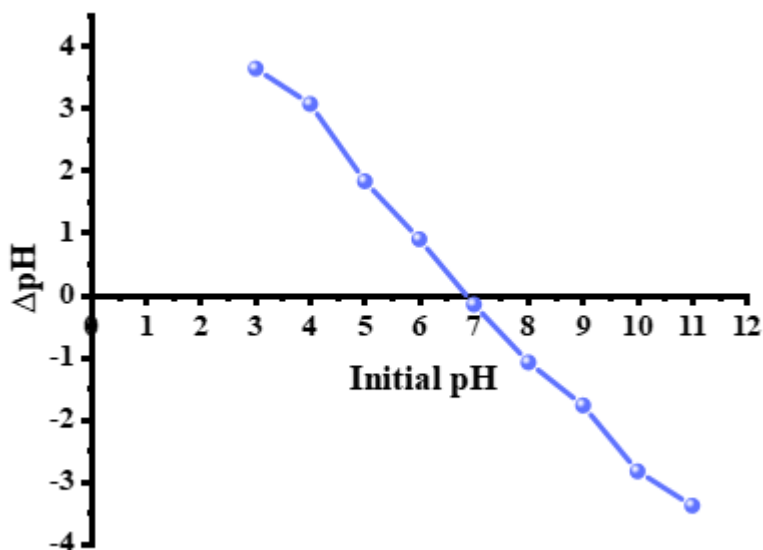
الشكل 20.III. مخطط تحسين الظروف التجريبية لإزالة الصبغة RB19 بواسطة المركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄.

3.3.III تحليل منحنى pH_{pzc} للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄

منحنى نقطة الصفر لشحنة السطح (pH_{pzc}) يعكس الرقم الهيدروجيني الذي يكون عنده سطح المركب متعادلاً (لا يحمل شحنة موجبة أو سالبة). نلاحظ في الشكل 21.III انه عند pH = 7، يتقاطع المنحنى مع محور pH، مما يعني أن السطح يكون متعادلاً عند هذا الرقم الهيدروجيني. أي عندما يكون الرقم الهيدروجيني أكبر من 7، سيكون السطح مشحوناً بشحنة سالبة. هذا يعني أنه سيجذب الأيونات الموجبة (الكاتيونات) من المحلول، مما يعزز امتزاز الأيونات الموجبة. و عند قيم pH أقل من 7، يكون سطح المركب مشحوناً بشحنة موجبة، مما يعزز امتزاز الصبغة الانيونية مثل RB19 بسبب الجذب الكهروستاتيكي بين الشحنات الموجبة والسالبة. حيث وجد أن أعلى كفاءة لامتزاز صبغة RB19 تم تحقيقها عند ضبط pH المحلول على 4، وهو ما تم تأكيده أيضاً من خلال تحليل منهجية الاستجابة السطحية (RSM)، فوجد ان مجموعات الأمين (-NH₂) في المركب تتحول إلى أمونيوم (-NH₃⁺)، مما يجعل السطح مشحوناً بشحنة موجبة، وعليه تجذب بشدة أيونات الصبغة السالبة (-SO₃⁻)، مما يزيد من فعالية الامتزاز. توضح المعادلة (17) ادناه التفاعل الكهروستاتيكي بين المركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ وصبغة RB19:



(17)

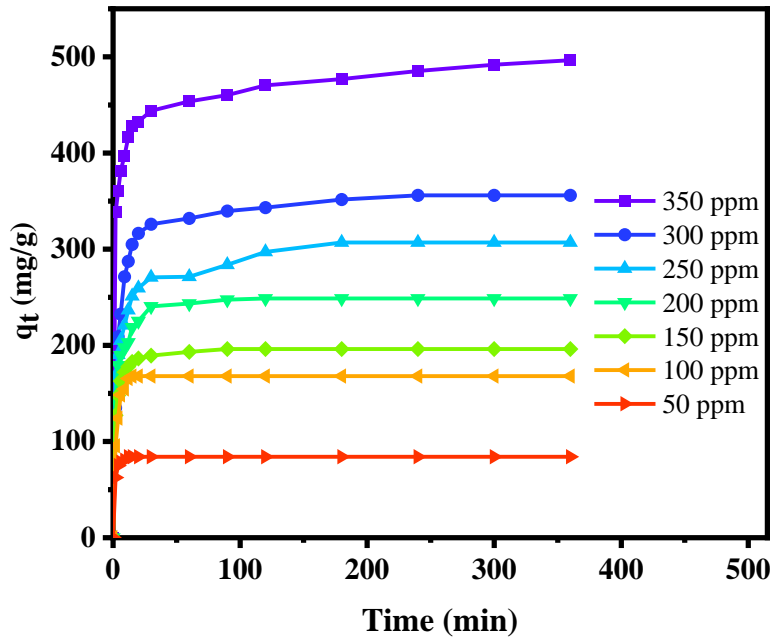


الشكل 21.III. منحني pH_{pzc} للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄.

4.3.III دراسة الامتزاز

تمت دراسة امتزاز صبغة RB19 باستخدام المركب الحيوي المحضر (CS/CLS/Benz/Fe₃O₄) تحت مجموعة من الظروف الثابتة والمتغيرة لتحديد كفاءته في إزالة الصبغة من المحاليل المائية. تضمنت الظروف الثابتة كتلة المركب الحيوي بكمية 0.06 g، مع الحفاظ على درجة حرارتها 45 درجة مئوية، ودرجة حموضة 4 لضمان الظروف المثلى للامتزاز. أما بالنسبة للظروف المتغيرة، فقد تم تغيير تركيز الصبغة بدءًا من 50 mg/l وحتى 350 mg/l ، بفواصل زمنية مختلفة وصولاً إلى أقصى زمن قدره 360 دقيقة.

خلال هذه الدراسة، تمت ملاحظة زيادة ملحوظة في سعة الامتزاز حيث ارتفعت من 83.98 mg/g عند تركيز 50 mg/l إلى 496.40 mg/g عند تركيز 350 mg/l. تعكس هذه الزيادة الكبيرة في سعة الامتزاز قدرة المركب الحيوي المحضر على التعامل مع تراكيز عالية من صبغة RB19 بفعالية كبيرة، يوضح الشكل 22.III المرفق في الدراسة كيف تتغير سعة الامتزاز بدلالة الزمن مع زيادة تركيز الصبغة، مما يوفر تصورًا مرئيًا للعلاقة بين تركيز الصبغة وكفاءة الامتزاز باستخدام المركب الحيوي المحضر.



الشكل III.22. دراسة تغير سعة الامتزاز بدلالة الزمن مع زيادة تركيز الصبغة، عند

$$V_{RB19} = 100 \text{ ml} , T = 45^\circ \text{C} , \text{pH} = 4 , m_{\text{CS/CLS/Benz/Fe}_3\text{O}_4} = 0.06 \text{g}$$

III.3.5 حركية الامتزاز

تعتبر دراسة حركية الامتزاز أمراً حيوياً لفهم كيفية تفاعل المواد المختلفة مع الأسطح الصلبة، خاصة في التطبيقات البيئية والصناعية. يتضمن تحليل حركية الامتزاز استخدام نماذج رياضية لتفسير البيانات التجريبية وتحديد الآليات المحتملة التي تحكم عملية الامتزاز. من بين هذه النماذج، نموذج الحركية من الدرجة الأولى (PFO) ونموذج الحركية من الدرجة الثانية (PSO) هما الأكثر استخداماً لتقييم سلوك الامتزاز.

يوضح الجدول III.8 بيانات الامتزاز التجريبية والمحسوبة باستخدام نماذج الحركية من الدرجة الأولى (PFO) المعادلة (6) والدرجة الثانية (PSO) (7) للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ لإزالة صبغة RB19.

حيث يظهر زيادة في كمية الامتزاز التجريبية ($q_{e \text{ exp}}$) مع زيادة تركيز الصبغة، مما يشير إلى أن المركب الحيوي المحضر يتمتع بقدرة عالية على الامتزاز بزيادة التركيز.

بالنسبة لنموذج الحركة من الدرجة الأولى (PFO) فقد كانت القيم المحسوبة ($q_{e \text{ cal}}$) باستخدام النموذج تتطابق بشكل جيد مع القيم التجريبية ($q_{e \text{ exp}}$)، خاصة عند التراكيز المنخفضة، معامل التحديد (R^2) للنموذج يتراوح بين 0.89 و 0.99، مما يشير إلى توافق جيد بين النموذج والبيانات التجريبية، مع أفضل توافق عند التراكيز المنخفضة (50 و 100 mg/l) حيث تصل قيمة R^2 إلى 0.99.

أما بالنسبة لنموذج الحركة من الدرجة الثانية (PSO) فالقيم المحسوبة ($q_{e \text{ cal}}$) باستخدام النموذج تظهر توافقًا ممتازًا مع القيم التجريبية ($q_{e \text{ exp}}$) عبر جميع التراكيز، مع قيم R^2 تتراوح بين 0.97 و 0.99، معامل التحديد (R^2) للنموذج عند التراكيز المرتفعة (150 mg/l وما فوق) يكون مرتفعًا (0.99)، مما يشير إلى أن نموذج PSO يقدم توافقًا أفضل للبيانات التجريبية مقارنةً بنموذج PFO في هذه الحالة.

ومنه نستنتج أنه وعلى الرغم من أن كلا من نموذج الحركة من الدرجة الأولى (PFO) والدرجة الثانية (PSO) يظهران توافقًا جيدًا مع البيانات التجريبية، فإن نموذج الحركة من الدرجة الثانية (PSO) يقدم توافقًا أفضل خاصة عند التراكيز الأعلى، مما يشير إلى أن الامتزاز قد يتبع آلية حركية من الدرجة الثانية في هذه الظروف، وهذا يشير إلى أن عملية الامتزاز ربما تتضمن تفاعلات معقدة متعددة الخطوات بين الصبغة والمواقع الفعالة على سطح الممتز.

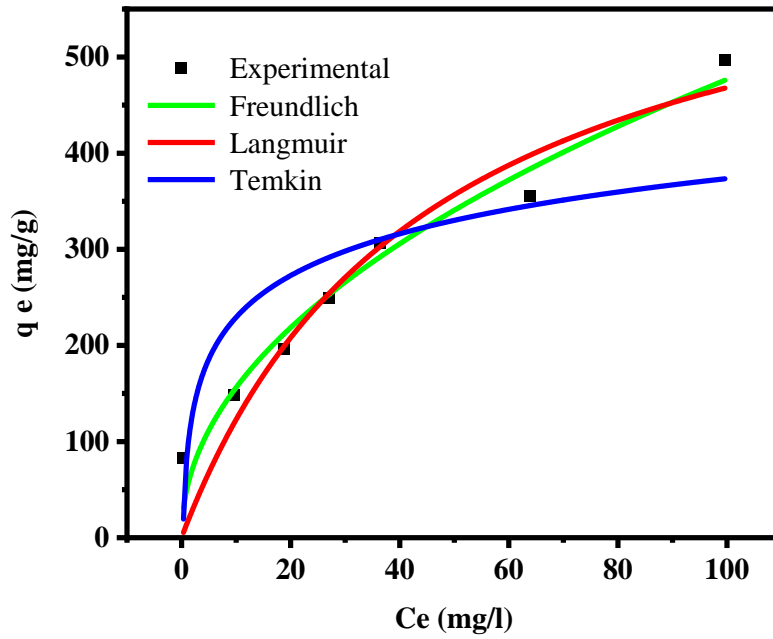
الجدول 8.III. حركية الامتزاز من الدرجة الأولى PFO والثانية PSO للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ لازالة صبغة RB19.

Concentration (mg/l)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	PFO			PSO		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^{-2}$ (g/mg min)	R^2
50	89.01	83.40	0.64	0.99	85.33	1.88	0.99
100	167.97	167.31	0.37	0.99	173.03	0.43	0.98
150	196.07	189.59	0.43	0.96	196.96	0.42	0.99
200	248.69	236.88	0.33	0.93	248.55	0.23	0.99
250	306.86	282.39	0.25	0.89	297.60	0.14	0.97
300	355.88	339.28	0.20	0.97	375.16	9.33×10^{-2}	0.99
350	496.40	451.35	0.50	0.92	471.33	0.18	0.97

6.3.III متساوي درجة حرارة الامتزاز

في هذه الدراسة، تم دراسة تساوي درجة حرارة الامتزاز وكفاءة المركب CS-CLS/Benz/Fe₃O₄ في امتزاز الصبغة بدقة. وقد اشتمل البحث على فحص تفصيلي لثلاثة نماذج: لانجميور، وفروندليتش، وتمكين، تم عرض معادلاتهم الرياضية على التوالي لانجميور (المعادلة 9)، وفروندليتش (المعادلة 10)، وتمكين (المعادلة 11). أشارت النتائج إلى درجات متفاوتة من الارتباط مع البيانات التجريبية، ممثلة بقيم R² لكل نموذج.

من خلال تحليل النتائج المعروضة في الشكل 23.III و الجدول 9.III، يظهر أن نموذج Freundlich هو الأنسب لوصف سلوك الامتزاز للمركب الحيوي المحضر، فان قيمة K_f (51.07 mg/g (L/mg)^{1/n}) تشير إلى أن المركب الحيوي يمتلك قدرة جيدة على الامتزاز. لأنه كلما زادت قيمة K_f، كان الامتزاز أكثر فعالية، ايضاً قيمة n (2.60) تشير إلى أن الامتزاز تفضيلي ويحدث بسهولة (n > 1 يدل على امتزاز تفضيلي)، وما يعزز صحة التوقعات هو قيمة (R² = 0.96). وهذا يشير إلى توافق جيد بين النموذج والبيانات التجريبية، حيث يعكس هذا النموذج طبيعة الامتزاز المتعددة الطبقات على سطح غير متجانس، مما يجعله الأكثر دقة وملاءمة لهذه الدراسة. في المقابل، يظهر نموذج Langmuir توافقاً جيداً لكنه أقل من نموذج Freundlich (R² = 0.91)، مما يشير إلى بعض القيود في وصف الامتزاز كعملية متجانسة ذات طبقة واحدة. أما نموذج Temkin، فإنه يظهر توافقاً ضعيفاً (R² = 0.71)، مما يجعله أقل فعالية في هذه الحالة.



الشكل 23.III. متساوي حرارة الامتزاز لصبغة RB19 بواسطة CS/CLS/Benz/Fe₃O₄،
(.ml 100 = V_{RB19} ، C°45 = T ، 4 = pH ، 0.06mg = m)

الجدول 9.III. خصائص نماذج الأيسوثرم لامتصاص صبغة RB19 على
CS/CLS/Benz/Fe₃O₄.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Freundlich	K _f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	51.07
	N	2.60
	R ²	0.96
Langmuir	q _{max} (mg/g)	681.51
	K _a (L/mg)	0.02
	R ²	0.91
Temkin	K _T (L/mg)	62.73
	b _T (J/mol)	3.85
	R ²	0.71

7.3.III دراسة الديناميكا الحرارية للامتزاز

تعد دراسة الديناميكا الحرارية لعمليات الامتزاز ضرورية لفهم طبيعة التفاعلات التي تحدث عند سطح الممتزات، وهي تقدم رؤى حول مدى تلقائية التفاعل، طبيعة التفاعل (ماص أو ناشر للحرارة)، والتغيرات في العشوائية المرتبطة بالعملية. في هذه الدراسة، تم استخدام مركب حيوي محضر (CS/CLS/Benz/Fe₃O₄) لإزالة صبغة RB19 من المحلول المائي، وتم تحليل البيانات الديناميكية الحرارية باستخدام التغيرات في الطاقة الحرة (ΔG°)، الإنثالبي (ΔH°)، والإنتروبيا (ΔS°) عند درجات حرارة مختلفة وتم الاستعانة بالمعادلات (13)(14)(15).

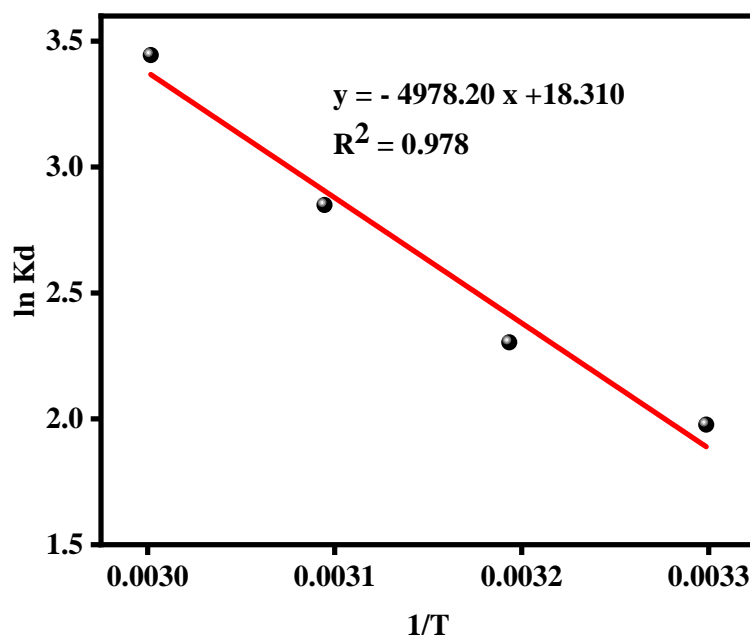
ومن خلال الشكل 24.III و الجدول 10.III يمكن ملاحظة ان القيم السالبة لـ ΔG° في جميع درجات الحرارة المدروسة (من 303.15 إلى 333.15 كلفن) تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية في هذه الظروف، ايضا كلما انخفضت قيمة ΔG° ، زادت تلقائية العملية. يظهر الجدول أن ΔG° يصبح أكثر سلبية مع زيادة درجة الحرارة، مما يشير إلى أن التفاعل يصبح أكثر تلقائية مع ارتفاع درجة الحرارة.

بينما تشير قيمة ΔH° الإيجابية ($41.387 \text{ kJ mol}^{-1}$) إلى أن عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة. هذا يعني أن الامتزاز يتطلب إدخال طاقة، بما أن العملية ماصة للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تساعد في زيادة كمية الامتزاز، مما يفسر الزيادة في القيم المطلقة لـ ΔG° مع ارتفاع درجة الحرارة.

اما بالنسبة للقيمة الإيجابية لـ ΔS° ($0.152 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) تشير إلى زيادة العشوائية عند الامتزاز. ايضا القيم المتزايدة لـ K_d مع ارتفاع درجة الحرارة تشير إلى زيادة القدرة على الامتزاز عند درجات حرارة أعلى. هذا يدعم النتائج التي تشير إلى أن التفاعل ماص للحرارة.

ومنه البيانات تتفق مع الخصائص النموذجية لتفاعل ماص للحرارة، حيث تزداد تلقائية التفاعل (أكثر سلبية لـ ΔG°) وثابت التوازن (K_d) مع زيادة درجة الحرارة، تتفق القيم الإيجابية لـ ΔS° و ΔH° مع المفهوم أن الامتزاز يتطلب طاقة ويؤدي إلى زيادة في العشوائية.

تظهر النتائج أن عملية الامتزاز لمركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ لصبغة RB19 هي عملية تلقائية ومتصاعدة الحرارة مع زيادة في العشوائية. تتوافق القيم المقدمة مع المفاهيم الديناميكية الحرارية المعروفة، أي أن عملية الامتزاز تصبح أكثر فعالية مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يشير إلى أن الظروف الحرارية الأعلى تكون أكثر ملاءمة لهذه العملية.



الشكل III.24. الرسم البياني لـ $\ln (k_d)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) لدراسة الديناميكا الحرارية للامتزاز مركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ لصبغة RB19.

الجدول III.10. نتائج دراسة الديناميكا الحرارية لامتنزاز مركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ لصبغة RB19.

T(K)	K _a	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
303.15	7.2199	-46.10	41.387	0.152
313.15	10.0108	-47.62		
323.15	17.2787	-49.14		
333.15	31.3307	-50.67		

III.8.3 آليات الامتنزاز

تتضمن آليات الامتنزاز لصبغة RB19 على سطح المركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ مجموعة متنوعة من التفاعلات المعقدة والمتراصة الشكل III.25. أولاً، الجذب الكهروستاتيكي يلعب دوراً مهماً حيث يكون سطح المركب مشحوناً بشحنة موجبة عند pH=4، نظراً لأن نقطة الصفر الكهربائية (pH_{pzc}) للمركب هي 7. الشحنات الموجبة على سطح المركب تجذب الأيونات السالبة مثل

مجموعات السلفونات ($-SO_3^-$) في صبغة RB19 ، مما يعزز من امتزاز الصبغة على سطح المركب.

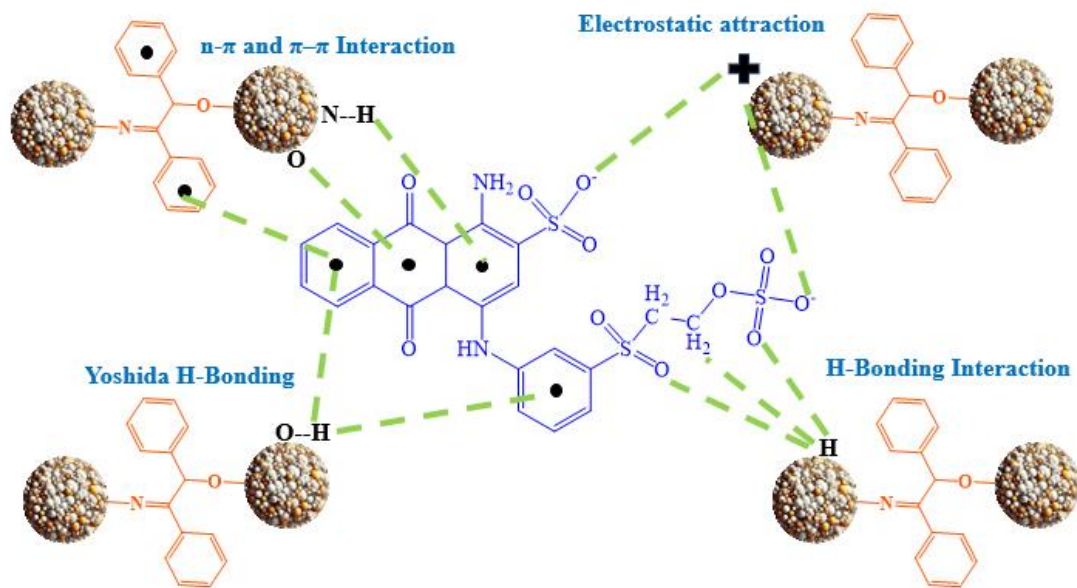
ثانياً، الترابط الهيدروجيني يسهم بشكل كبير في عملية الامتزاز. يحتوي الشيتوزان والسليولوز المعدل على مجموعات هيدروكسيل ($-OH$) وأمينية ($-NH_2$) يمكنها تكوين روابط هيدروجينية قوية مع مجموعات الهيدروكسيل والأمينية في صبغة RB19. هذه الروابط الهيدروجينية تعزز التفاعل بين المادة المازة والصبغة، مما يؤدي إلى امتزاز أكثر كفاءة.

ثالثاً، وجود قاعدة شيف في المركب يضيف بُعداً إضافياً من التفاعل. رابطة يوشيدا H يمكن أن تتشكل بين ذرات الهيدروجين في مجموعات الهيدروكسيل لقاعدة شيف والحلقات العطرية لصبغة RB19 ، مما يعزز التماسك بين الصبغة والمركب. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تحدث تفاعلات $n-\pi$ بين الإلكترونات الزوجية الحرة للأكسجين والنيتروجين في قاعدة شيف والحلقات العطرية لصبغة RB19، مما يزيد من قوة الامتزاز.

أيضاً، يمكن أن تحدث تفاعلات $\pi-\pi$ بين الحلقات العطرية في البنزين الموجود في المركب والحلقات العطرية في التركيب الجزيئي لصبغة RB19 ، مما يعزز من استقرار الصبغة على سطح المركب. هذه التفاعلات تزيد من كفاءة الامتزاز بشكل ملحوظ.

إلى جانب ذلك، يمكن للتفاعلات الهيدروفوبية أن تلعب دوراً مهماً حيث تنجذب الأجزاء غير القطبية من صبغة RB19 إلى المناطق غير القطبية في مركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ ، مما يعزز من قدرة الامتزاز. وأخيراً، يمكن أن يحدث التبادل الأيوني بين الأيونات الموجودة في صبغة RB19 والأيونات الموجودة على سطح المركب، مما يسهم في تعزيز عملية الامتزاز.

تساهم هذه الآليات المتعددة والمتكاملة في تحقيق امتزاز فعال لصبغة RB19 على مركب CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ الجذب الكهروستاتيكي، الترابط الهيدروجيني، رابطة يوشيدا H ، تفاعلات $n-\pi$ و $\pi-\pi$ ، التفاعلات الهيدروفوبية، والتبادل الأيوني جميعها تتضافر لتوفير آلية امتزاز متعددة الأوجه، مما يجعل هذا المركب مادة فعالة في إزالة الصبغات من المحاليل المائية. هذه التفاعلات المتنوعة تعزز من كفاءة المركب وتجعل عملية الامتزاز أكثر فعالية واستدامة.



الشكل III.25. آلية الامتزاز للمركب الحيوي CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ على الصبغة التفاعلية

.RB19

4.III مناقشة نتائج المركب الحيوي CS-CY/ Benz/Fe₃O₄ شيتوزان/بنزوين/طين/Fe₃O₄1.4.III توصيف المركب الحيوي CS-CY/ Benz/Fe₃O₄

1.1.4.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية

تُبرز الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄، كما هو موضح في الجدول 11.III، مدى ملاءمته لإزالة صبغة TH من المحاليل المائية. يوضح المركب خصائص سطحية ممتازة، كما يتضح من المعايير المحددة. بمساحة سطح BET تبلغ 11.6196 m²/g، يعرض المادة واجهة امتزاز كبيرة لكل وحدة كتلة، مما يشير إلى إمكانات امتزاز عالية لجزيئات الصبغة. بالإضافة إلى ذلك، فإن متوسط قطر المسام البالغ 14.1439nm يشير إلى وجود مسام متوسطة الحجم داخل المركب، مما يسهل انتشار جزيئات الصبغة عبر هيكله. يعزز وجود مجموعات NH₂، التي تقدر بنسبة 30% عبر معايرة الجهد للأس الهيدروجيني، من تقارب المادة للأنواع الصبغية المشحونة إيجابياً، مما يعزز فعاليتها في احتجاز صبغة TH. مجتمعاً، تؤكد هذه الخصائص على وعود مركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄ كمادة مازة فعالة لمعالجة صبغة TH في البيئات المائية الملوثة.

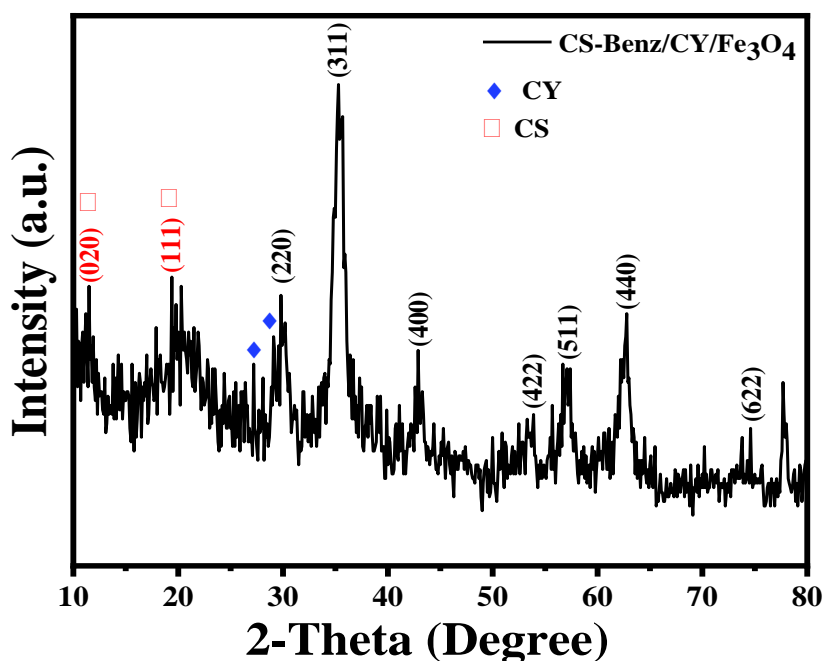
الجدول 11.III. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

Analysis	CS-CY/Benz/Fe ₃ O ₄
Surface properties	
BET surface area (m ² /g)	11.6196
Mean pore diameter (nm)	14.1439
pH-Potentiometric titration NH ₂ (%)	30%

2.1.4.III تحليل XRD للمركب الحيوي CS-CY/Benz/Fe₃O₄

تم فحص الترتيب البلوري لمركبات CS-CY/Benz/Fe₃O₄ باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، كما هو موضح في الشكل 26.III. وكشف تحليل XRD عن ذروتين حيود بارزتين لوحظتا عند زاويتين 10.4° و 20°، المقابلة لمستويات الشبكة البلورية (020) و (110) على التوالي [130]. يظهر التمثيل لهذه الهياكل الشبكية البلورية في الشكل 27.III. مع تسليط الضوء على ترتيب الذرات داخل مستويات (020) و (110) [131] بالإضافة إلى ذلك، تظهر أنماط XRD قمم حيود واضحة في مواضع θ مختلفة لـ Fe₃O₄، وتحديداً عند 30.04° و 35.39° و 43.01° و 53.36° و 56.88° و 62.46° و 74.88°. تتماشى هذه القمم مع المستويات البلورية (220)، (311)، (400)،

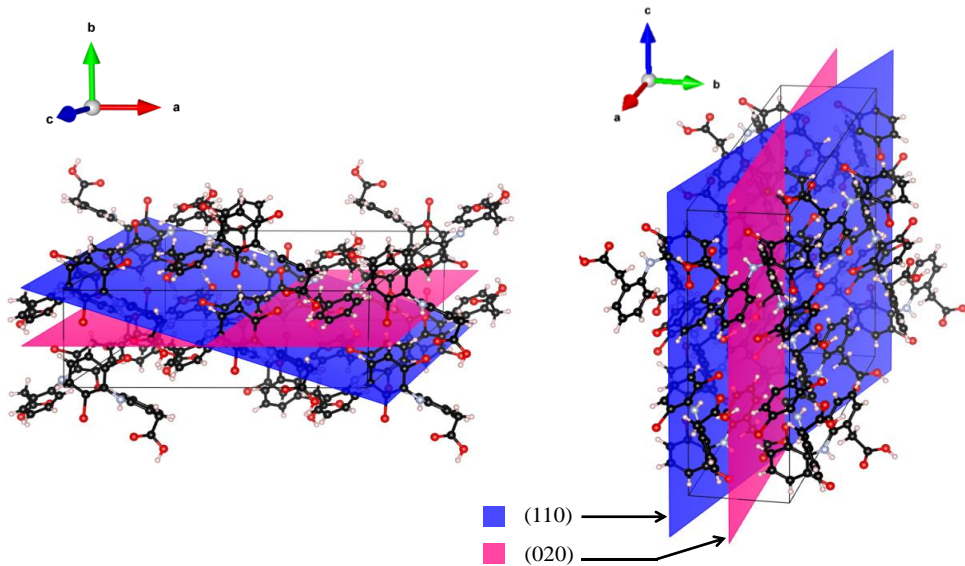
(422)، (511)، (440)، و (622)، على التوالي، مما يشير إلى البنية المكعبة لـ Fe₃O₄. الأهم من ذلك أن هذه الملاحظات تتوافق مع النمط الثابت لـ Fe₃O₄ (JCPDS Note 01-089-0688) [132]. تُعزى الانعكاسات المميزة التي تظهر عند $\theta = 26^\circ$ و 28° إلى CY، وهو استنتاج تدعمه مصادر الأدبيات ذات الصلة [133][134]. يوفر تحليل XRD رؤية مهمة حول التركيب البلوري والسمات الهيكلية لمركبات CS-CY/Benz/Fe₃O₄، بما يتوافق مع الاتجاهات المعترف بها ويؤكد وجود المكونات المستهدفة داخل المادة المنتجة. تم تقديم تحليل XRD للمادة المركبة، بما في ذلك المستويات البلورية (hkl)، وزوايا θ المقابلة، وقيم $\sin \theta$ ، ومسافات d، والعرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM)، وأحجام البلورات، في الجدول III.12. تم استخدام الذروة عند $2\theta = 10.4^\circ$ لحساب عدد الطبقات في المادة المركبة لأنها تتوافق مع المستوى (020)، والذي يمثل عادةً أكبر مسافة بين الطبقات داخل مكون الشيتوزان والطين (CS-CY) من المركب [135]. هذه الذروة ذات الزاوية المنخفضة مثالية لتحديد مسافة الطبقات، وهو عامل حاسم عند حساب عدد الطبقات في الهياكل الطبقيّة. باستخدام قانون براج [136]، تم حساب مسافة الطبقات (مسافة d)، وتم تحديد حجم البلورة (D) باستخدام معادلة شيرير. ثم تم حساب عدد الطبقات كنسبة حجم البلورة إلى مسافة d. بناءً على هذا الحساب، تم تحديد عدد الطبقات في المادة المركبة ليكون 02، مما يشير إلى بنية ثنائية الطبقة داخل مكون الشيتوزان والطين [137].



الشكل III.26. أنماط XRD لمركب CS-CY/ Benz/Fe₃O₄.

الجدول 12.III. تحليل بيانات XRD للمادة المركبة التي تظهر المستويات البلورية (hkl)، وزوايا 2θ المقابلة، وقيم $\sin \theta$ ، ومسافات d، والعرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM)، وأحجام البلورات.

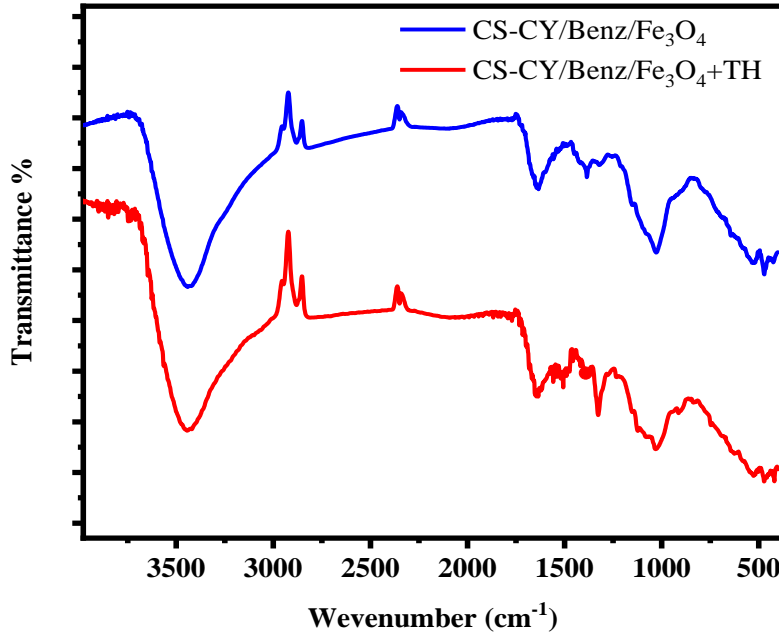
<i>hkl</i>	2θ (°)	$\sin \theta$ (radians)	d-spacing (nm)	FWHM (°)	Crystallite size (nm)
(020)	10.4	0.090633	0.849915	2.00988	4.15
(111)	20	0.173648	0.443598	0.15976	52.73
(220)	29.7997	0.25713	0.299576	0.2999	28.65
(311)	35.2998	0.3032	0.254057	0.4	21.78
(400)	42.8998	0.365688	0.210644	0.3002	29.72
(511)	57.1	0.477925	0.161176	0.3003	31.48
(440)	62.7998	0.521008	0.147848	0.5	19.46
(622)	77.6999	0.627283	0.122799	0.29656	35.95



الشكل 27.III. تمثيل لهياكل الشبكة البلورية للكينوزان، موضحةً الترتيب الذري داخل المستويين (110) و(020).

3.1.4.III تحليل الأشعة تحت الحمراء FT-IR

تم تحديد المجموعات الوظيفية المتميزة في المركبين الحيويين CS-CY/Benz/Fe₃O₄ و CS-CY/Benz/Fe₃O₄+TH (بعد امتزاز صبغة الثيونين) من خلال التحليل الطيفي FTIR، كما هو موضح في الشكل III.28. في التحليل العنصري للمادة قبل الامتزاز، لوحظت قمم محددة: تتوافق القمم في نطاق 3400cm⁻¹ إلى 3500cm⁻¹ مع اهتزازات التمدد للمجموعات الوظيفية -NH₂ و- OH [138]. أشارت الذروة عند 2711cm⁻¹ إلى اهتزاز التمدد لمجموعات CH [139]. ارتبطت الذروة عند القمة 1600cm⁻¹ بانحناء N-H لمجموعة الأمينات الأولية واهتزاز التمدد لـ C = N الناتج عن التفاعل بين مجموعات -NH₂ من مجموعات CS و C = O من البنزوين [140]. يُعزى الاهتزاز الذي لوحظ عند 1384cm⁻¹ إلى اهتزاز تمدد CN [139]. تمثل الذروة عند 1028cm⁻¹ اهتزاز توسع ثاني أكسيد الكربون (CO-O-C) [141]، كما أن تحديد القمم عند 424cm⁻¹ و 470¹ و 576 cm⁻¹ والقمة عند 642 cm⁻¹ يدل على وجود Si- المجموعات الوظيفية O و Fe-O، على التوالي. على وجه التحديد، يشير وجود المجموعات الوظيفية Si-O إلى الكوارتز [133] [142]، مما يشير إلى وجود الطين داخل المادة. علاوة على ذلك، فإن اكتشاف القمم المرتبطة بالحديد (Fe-O) [143] [144] يؤكد التحميل الناجح لكل من الطين والحديد في المادة المركبة. أظهر طيف FTIR الخاص بـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄ +TH تغيرات كبيرة في شدة نطاقي OH و NH بعد امتزاز TH [145]. توفر هذه الملاحظة دليلاً دامغاً على التفاعل الوظيفي بين المادة الفعالة وجزيئات صبغة الثيونين.

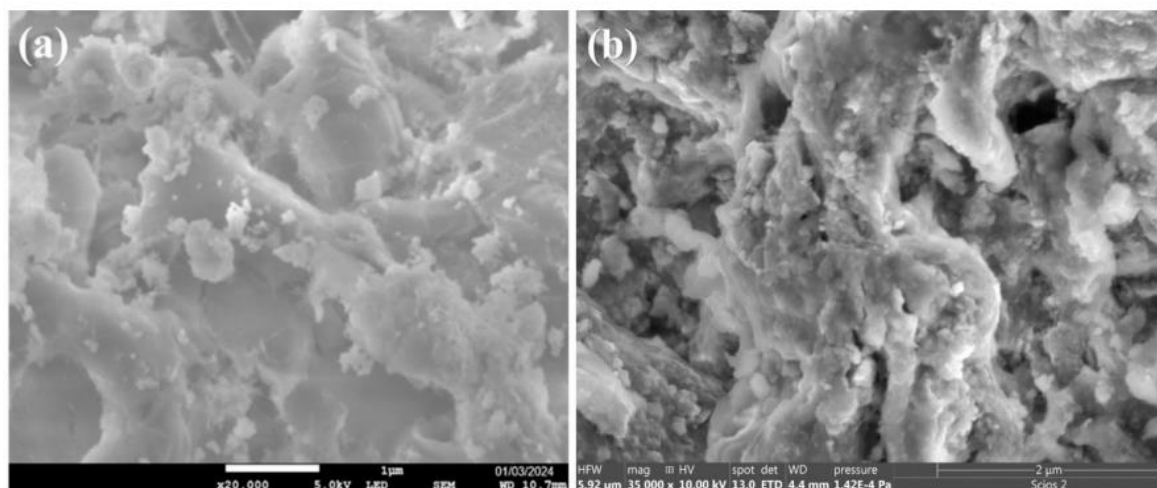


الشكل III.28. أطياف FTIR لصبغة CS-CY/Benz/Fe₃O₄ و CS-CY/Benz/Fe₃O₄+ TH.

III.4.1.4 SEM تحليل

يوفر تحليل SEM لمركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄ قبل وبعد امتزاز صبغة TH رؤى قيمة حول سلوك التشكل والامتزاز. في البداية، يعرض الهيكل الخارجي للمركب سطحًا خشنًا وغير مستوي، ويتميز بوجود فجوات بادئة صغيرة ملحوظة منتشرة في نمط عشوائي (الشكل III.29.a). يشير هذا الملمس الخشن إلى وجود مساحة سطحية كبيرة وتكوين مسام وفير، مما يشير إلى دمج Fe₃O₄ في إطار البولييمر لـ CS-CY. إن وجود هذه الجسيمات النانوية، الموزعة على طول السطح الخارجي، يعزز مساحة السطح الإجمالية وبنية المسام، مما يسهل الانتشار الجزيئي - وهو جانب حاسم لامتصاص الصبغة بشكل فعال. توفر خصائص السطح المحسنة التي أنشأها Fe₃O₄ مساحة داخلية وفيرة للامتصاص، مما يساهم في فعالية المركب كمادة مازة.

عند امتزاز صبغة TH، يخضع شكل السطح لتغيرات ملحوظة (الشكل III.29.b). يتعرض السطح لعملية تكثيف، مما يؤدي إلى انخفاض الفراغات الظاهرة على سطحه الخارجي. يرتبط هذا التغيير بالتصاق جزيئات صبغة TH على سطح المركب. عندما يتم تحميل جزيئات صبغة TH على سطح المادة المازة، فإنها تشغل المواقع المتاحة وتملأ الفراغات، مما يؤدي إلى ظهور سطح أكثر كثافة ونعومة. التغييرات التي لوحظت في البنية الخارجية تدعم حدوث الامتزاز، مع التركيز على العلاقة بين جزيئات صبغة TH والسطح المدمج.



الشكل III.29. صور SEM لـ (a) CS-CY/Benz/Fe₃O₄، (b) CS-CY/Benz/Fe₃O₄ بعد امتزاز صبغة TH.

III.2.4 تحليل استجابة إزالة صبغة الثيونين %

III.1.2.4 تحليل نموذج BBD

استخدم التحقيق برنامج BBD-RSM لتقييم استجابة إزالة اللون لصبغة TH. سهّل هذا البرنامج استكشاف التأثيرات المنفصلة والمجمعة للمتغيرات المستقلة مثل جرعة الامتزاز (A)، ودرجة الحموضة (B)، ودرجة الحرارة (C)، والوقت (D) على عملية إزالة اللون. تم إجراء التقييم الإحصائي للنتائج التجريبية من خلال تحليل التباين (ANOVA)، كما هو مفصل في الجدول III.13.

الجدول III.13. نتائج ANOVA للنموذج التربيعي % لإزالة صبغة الثيونين.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	14	6678.66	477.05	22.92	0.000
Linear	4	6034.26	1508.56	72.47	0.000
A: Adsorbent dose	1	801.97	801.97	38.53	0.000
B: pH	1	896.83	896.83	43.08	0.000
C: Temperature	1	3312.03	3312.03	159.11	0.000
D: Time	1	1023.42	1023.42	49.17	0.000
Square	4	303.12	75.78	3.64	0.031
A: Adsorbent dose*A: Adsorbent dose	1	12.57	12.57	0.60	0.450

B: pH*B: pH	1	224.22	224.22	10.77	0.005
C: Temperature*C: Temperature	1	29.86	29.86	1.43	0.251
D: Time*D: Time	1	0.01	0.01	0.00	0.983
2-Way Interaction	6	341.29	56.88	2.73	0.057
A: Adsorbent dose*B: pH	1	47.89	47.89	2.30	0.152
A: Adsorbent dose*C: Temperature	1	106.61	106.61	5.12	0.040
A: Adsorbent dose*D: Time	1	6.33	6.33	0.30	0.590
B: pH*C: Temperature	1	9.73	9.73	0.47	0.505
B: pH*D: Time	1	164.61	164.61	7.91	0.014
C: Temperature*D: Time	1	6.13	6.13	0.29	0.596
Error	14	291.42	20.82		
Lack-of-Fit	10	232.45	23.25	1.58	0.350
Pure Error	4	58.97	14.74		
Total	28	6970.09			

$R^2 = 95.82\%$ ؛ معدل $R^2 = 91.64\%$ ؛ النسبة المتوقعة لـ $R^2 = 79.47\%$.

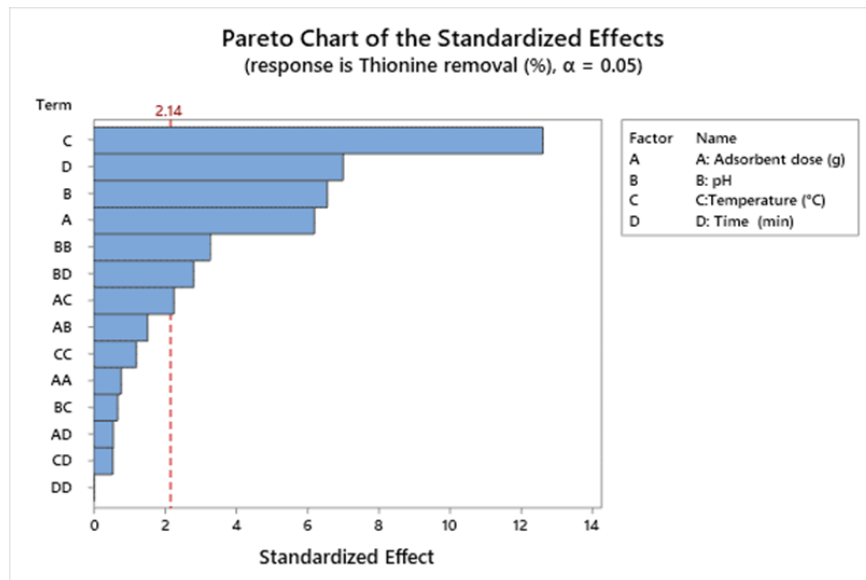
يتم عرض جدول ANOVA الذي يحدد النموذج التربيعي لمنهجية سطح الاستجابة. ويشير هذا الجدول إلى أن النموذج يُظهر قيمة P ملحوظة أقل من 0.0001 وقيمة F تبلغ 22.92. يشير هذا إلى أن المصطلحات الموجودة في النموذج تؤثر بشكل كبير على متغير الاستجابة لإزالة صبغة TH%. [96]. وفقاً لجدول ANOVA، هناك أربعة حدود خطية A: جرعة الممتزات، B: الرقم الهيدروجيني، C: درجة الحرارة، D: الوقت، بالإضافة إلى ثلاثة حدود تربيعية B: pH*B: الرقم الهيدروجيني، مصطلحان للتفاعلات ثنائية الاتجاه A: جرعة الممتز *C: درجة الحرارة، B: الرقم الهيدروجيني*D: الوقت، هي مصطلحات النموذج الهامة التي تؤثر على نموذج نسبة إزالة الثيونين بشكل كبير. كما هو مدرج في أسفل جدول ANOVA، فإن النموذج به عدم ملاءمة غير مهم مع قيمة F تبلغ 01.58 وقيمة P تبلغ 0.35.

علاوة على ذلك، من الواضح أن R^2 المقدرة و R^2 المعدلة يظهران توافقاً مرضياً، حيث يبلغ 79.47% و 91.64% على التوالي. تتوافق قيمة R^2 المعدلة بشكل وثيق مع قيمة R^2 البالغة 95.82%، مما يشير إلى وجود علاقة قوية بين القيم المرصودة والمتوقعة. جميع المقاييس الثلاثة تقترب من الوحدة (1 أو 100%)، مما يؤكد ملاءمة النموذج للأغراض التنبؤية ضمن النطاق الذي تم التحقيق فيه.

يؤدي ترتيب مصطلحات النموذج بناءً على مستوى أهميتها إلى الحصول على التسلسل التالي: C: درجة الحرارة < D: الوقت < A: جرعة الممتز < B: pH > A < الوقت < A: جرعة الممتز * C: درجة الحرارة < A: جرعة الممتز * B: الرقم الهيدروجيني < C: درجة الحرارة * C: درجة الحرارة < A: جرعة الممتز * A: جرعة الممتز < B: الرقم الهيدروجيني * C: درجة الحرارة < A: جرعة الممتز * D: وقت. أظهرت C: درجة الحرارة "التأثير الأكثر أهمية على النسبة المئوية لإزالة TH، تليها "D: الوقت" و "B: pH". تم توضيح التأثيرات الخاصة بهذه العوامل على نسبة إزالة صبغة TH في المخطط التالي (الشكل III.30).

الجدول III.14. ترتيب المتغيرات حسب الأهمية.

Rank	Significant term
1	C: Temperature
2	D: Time
3	B: pH
4	A: Adsorbent dose
5	B: pH*B: pH
6	B: pH*D: Time
7	A: Adsorbent dose*C: Temperature



الشكل III.30. مخطط التأثيرات المعيارية لنسبة الاستجابة لإزالة الثيونين.

وفقاً للمخطط سبعة مصطلحات (C: درجة الحرارة، D: الوقت، B: الرقم الهيدروجيني، A: جرعة الممتز، B: الرقم الهيدروجيني*B: الرقم الهيدروجيني، D: الوقت، A: جرعة الممتز*C: درجة الحرارة)، تجاوز الخط المرجعي للأهمية الإحصائية المحدد عند $\alpha=2.14$ ، مما يشير إلى أن هذه التأثيرات ذات دلالة إحصائية.

$$\begin{aligned} \text{Thionine removal \%} = & 67.8 + 281 A: \text{ Adsorbent dose} - 19.79 B: \text{ pH} + \\ & 2.132 C: \text{ Temperature} - 1.17 D: \text{ Time} + 1547 A: \text{ Adsorbent dose} * A: \\ & \text{ Adsorbent dose} + 0.653 B: \text{ pH} * B: \text{ pH} - 0.00954 C: \text{ Temperature} * C: \\ & \text{ Temperature} + 0.0004 D: \text{ Time} * D: \text{ Time} + 38.4 A: \text{ Adsorbent dose} * B: \\ & \text{ pH} - 11.47 A: \text{ Adsorbent dose} * C: \text{ Temperature} + 4.19 A: \text{ Adsorbent} \\ & \text{ dose} * D: \text{ Time} + 0.0347 B: \text{ pH} * C: \text{ Temperature} + 0.2138 B: \text{ pH} * D: \\ & \text{ Time} + 0.0082 C: \text{ Temperature} * D: \text{ Time} \end{aligned} \quad (18)$$

معادلة النموذج التربيعي المولدة من حيث العوامل غير المشفرة هي كما يلي :

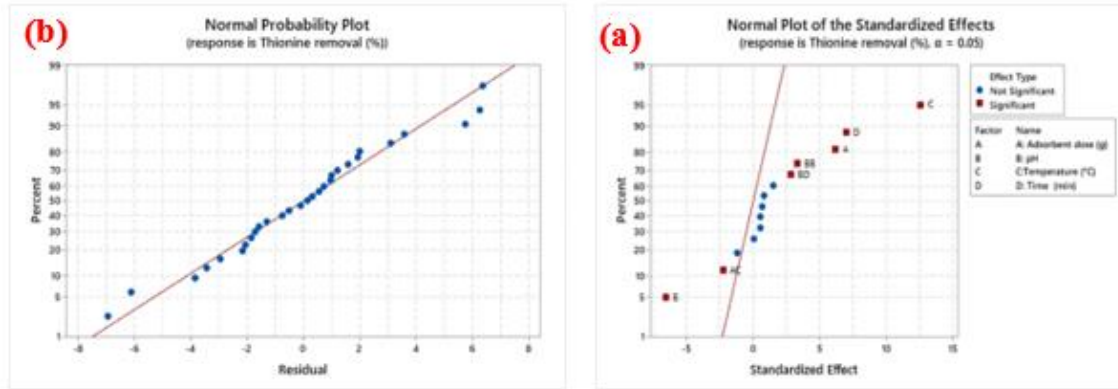
تمثل المعادلة (المعادلة (18)) النموذج الرياضي التربيعي الذي يوضح العلاقة بين نسبة إزالة صبغة الثيونين وجميع المتغيرات المدروسة. في المعادلة مكافئ، (3) A: جرعة الممتز، C: درجة الحرارة، D: الوقت، A: جرعة الممتز * A: جرعة الممتز، B: الرقم الهيدروجيني * B: الرقم الهيدروجيني، D: الوقت * D: الوقت، A: جرعة الممتز * B: الرقم الهيدروجيني، A: جرعة الممتز * D: الوقت، B: الرقم الهيدروجيني * C: درجة الحرارة، B: الرقم الهيدروجيني * D: الوقت، C: درجة الحرارة * D: الوقت، له تأثير إيجابي على نسبة إزالة الثيونين، بينما المتغيرات الأخرى مثل B: درجة الحموضة، C: درجة الحرارة * C: درجة الحرارة، A: جرعة الممتز * C: درجة الحرارة، لها تأثيرات إيجابية تعني تقليل نسبة إزالة صبغة TH%. تجدر الإشارة إلى أن عامل درجة الحرارة C: وعامل D: الوقت لهما تأثير أكبر على نسبة إزالة صبغة TH% مقارنة بالمتغيرات الأخرى.

III.2.2.4 تحليل التأثيرات المعيارية والرسم البياني الاحتمالي الطبيعي لإزالة صبغة TH

تم تحليل التأثيرات المعيارية من (الشكل III.31.a) حيث يوضح التأثيرات المهمة والغير مهمة. عندما يتم وضع التأثيرات على مسافة أكبر من 0 على النطاق الموجب للمحور السيني يكون لها حجم أعلى كما هو موضح في pH: B، ومن ناحية أخرى عندما يتم وضع التأثيرات عند قيم أقل من 0 تكون أقل كما رأينا مع C: درجة الحرارة. بالإضافة إلى ذلك، تشير الملاحظات إلى أن الانحرافات

الأبعد عن 0 تظهر تأثيرًا أكبر على متغير الاستجابة، والذي يتمثل في تأثير عامل درجة الحرارة (C) كما هو موضح في المخطط.

استنادًا إلى مخطط الاحتمال الطبيعي لنسب إزالة TH كما هو موضح في الشكل **III.31.b**، تتوافق نقاط البيانات بشكل وثيق مع الخط الأحمر المستقيم، مما يشير إلى أن البيانات في هذه الدراسة تتوافق بشكل وثيق مع التوزيع الطبيعي [145][146].

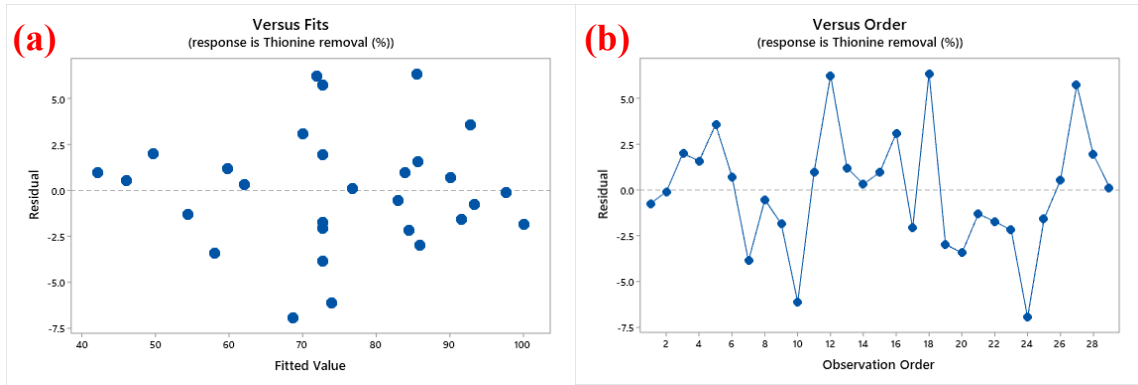


الشكل **III.31.a** الرسم البياني الطبيعي للتأثيرات المعيارية (Normal Plot of the Standardized Effects)، الرسم البياني الاحتمالي الطبيعي (Normal Probability Plot).

III.3.2.4 تحليل المتبقيات بالنسبة للقيم المتوقعة والترتيب الزمني لإزالة صبغة الثيونين TH

يوضح الشكل **III.32.a** مخطط المخلفات مقابل القيم المجهزة لإزالة TH. يكشف المخطط المبعثر للبيانات عن توزيع عشوائي للنقاط أعلى وتحت خط الصفر، ويفتقر إلى أي نمط أو اتجاه واضح، مما يشير إلى عدم وجود ارتباط تسلسلي داخل مجموعة البيانات.

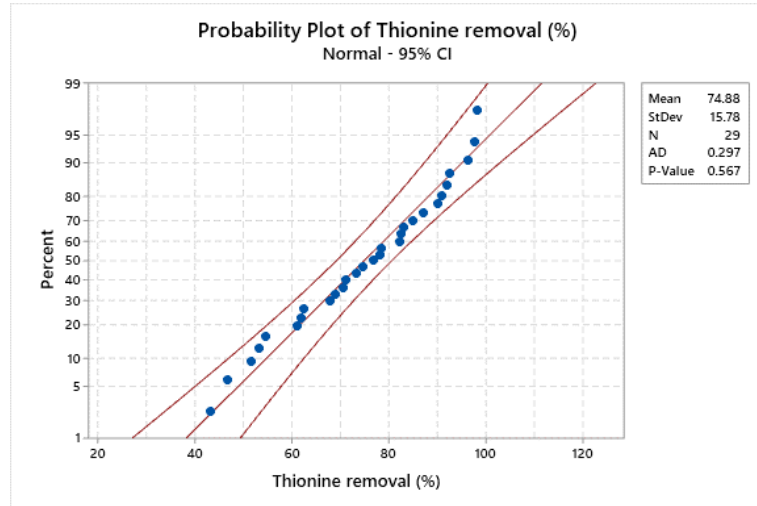
الرسم البياني للترتيب المتبقي مقابل أمر المراقبة لاستجابة نسبة إزالة TH الموضح في الشكل **III.32.b**. لا تظهر البيانات المرسومة التي تصور نسبة إزالة TH مقابل الترتيب أي نمط ملحوظ لزيادة أو تناقص البقايا. يشير غياب الاتجاه هذا إلى تشتت عشوائي للمخلفات، مما يشير إلى عدم وجود خطأ منهجي أو تحيز داخل النموذج. تؤكد هذه الملاحظة فعالية النموذج في ملاءمة البيانات التجريبية بدقة.



الشكل 32.III. (a) الرسم البياني للمتبقيات مقابل القيم المتوقعة (Residuals vs. Fitted Values) ، (b) الرسم البياني للمتبقيات مقابل الترتيب الزمني للملاحظات (Residuals vs. Observation Order) ،

4.2.4.III مخطط الاحتمال

وفقا للنتائج الواردة في الشكل 33.III، فإن نقاط البيانات تتوافق بشكل وثيق مع خط مستقيم. القيمة p المحسوبة، والتي تبلغ 0.567، تتجاوز عتبة الأهمية البالغة 0.05. وهذا يشير إلى أنه بناءً على الفرضية الصفرية، فإن البيانات تتوافق مع التوزيع الطبيعي. يوضح مخطط الاحتمال في الشكل 33.III نسبة إزالة صبغة TH. ومن اللافت للنظر أن نقاط البيانات تتماشى بشكل ملحوظ على طول خط مستقيم، مما يشير إلى الالتزام الوثيق بنمط التوزيع الطبيعي المتوقع. يتم دعم هذه المحاذاة المرئية بشكل أكبر من خلال قيمة p محسوبة قدرها 0.567، متجاوزة عتبة الأهمية التقليدية البالغة 0.05. تشير هذه النتيجة إلى دعم قوي للفرضية الصفرية، مما يؤكد أن مجموعة البيانات تتوافق بالفعل مع التوزيع الطبيعي.



الشكل III.33. مخطط احتمالي لإزالة الثيونين.٪.

III.5.2.4 مخططات ثلاثية الأبعاد لأسطح الاستجابة

تم إنشاء مخططات كنتورية تصور أسطح استجابة ثلاثية الأبعاد لتوضيح التفاعل بين أزواج من المتغيرات، مع بقاء المتغير المتبقي ثابتاً عند نقطة المنتصف. تسهل هذه المخططات الكنتورية فحص التأثير الجماعي للمتغيرات على نسبة إزالة صبغة TH، مما يتيح مراقبة قيم النسبة المئوية لإزالة TH عبر مستويات العوامل المختلفة.

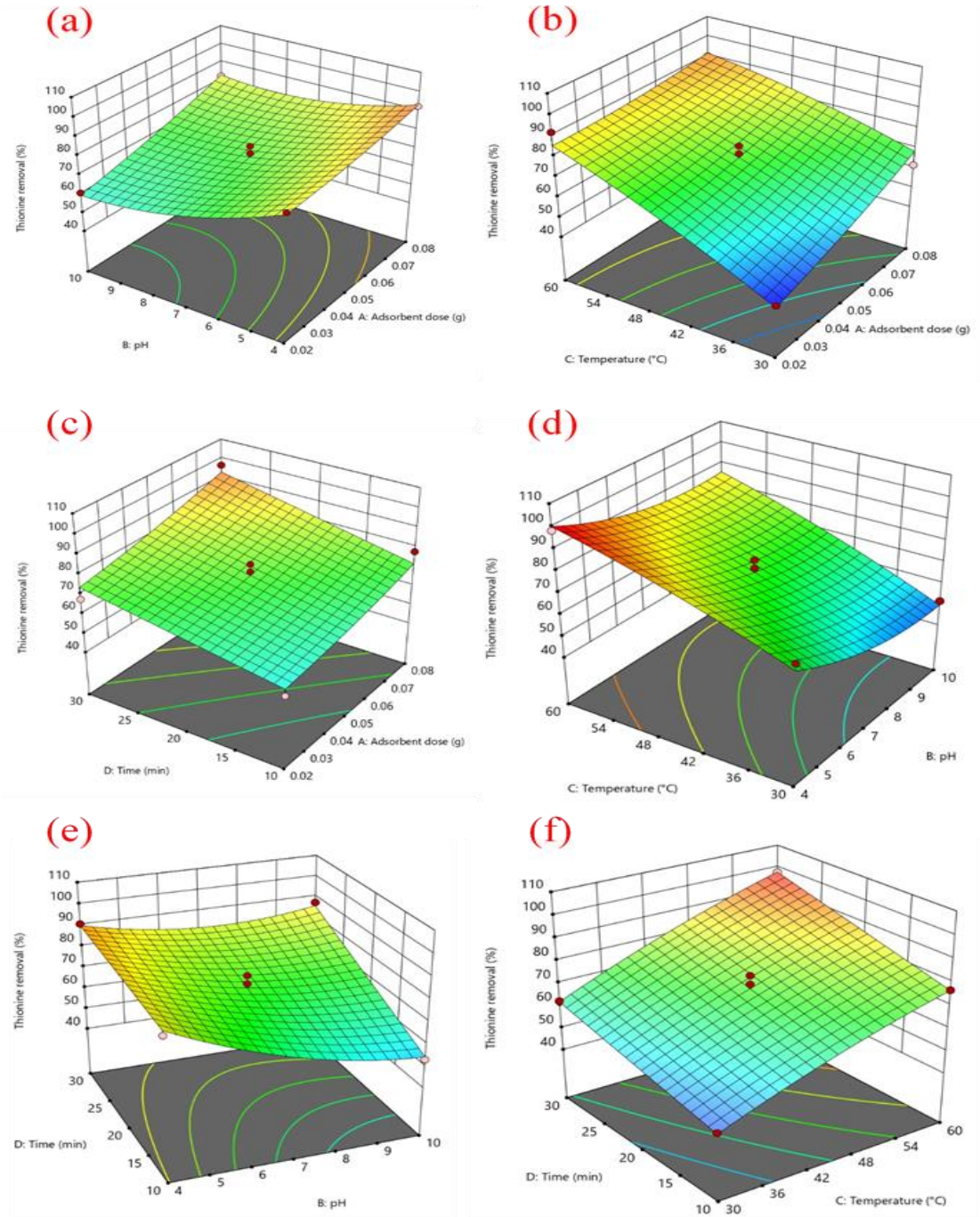
توضح المخططات الكنتورية الموضحة في الشكل III.34.a التأثير المشترك لجرعة الممتز (A) ودرجة الحموضة (B) على النسبة المئوية لإزالة TH، مع بقاء العوامل المتبقية ثابتة عند قيم نقطة المنتصف الخاصة بها. كما يمكن ملاحظة أنه يتم الحصول على قيم أعلى لإزالة نسبة TH عند مستويات أعلى من A: جرعة الممتزات ومستويات أقل من B: الرقم الهيدروجيني. وفي الوقت نفسه، تم العثور على مستويات أقل من نسبة إزالة TH في المستويات الأعلى من الرقم الهيدروجيني والمستويات المنخفضة من A: جرعة الممتزات. وبالمثل، الشكل III.34.b، يُظهر منحنى الاستجابة فيما يتعلق بـ A: جرعة الممتزات و C: درجة الحرارة عند إزالة TH٪، مع الاحتفاظ بالعوامل الأخرى عند قيمتها المتوسطة. يشير هذا الرقم إلى وجود علاقة تناسبية مباشرة بين نسبة إزالة TH وكلا من C: درجة الحرارة و A: جرعة الممتزات.

التأثير المشترك لـ A: جرعة الممتزات و D: الوقت على النسبة المئوية لإزالة TH موضح في الشكل III.34.c، مع بقاء العوامل المتبقية ثابتة عند نقطة المنتصف. يوضح الشكل أن رفع مستويات كل من A: جرعة الممتزات و D: الوقت يؤدي إلى نسب أعلى من إزالة TH. على العكس من ذلك، تؤدي المستويات المنخفضة لكلا العاملين إلى انخفاض نسب إزالة TH.

يوضح الشكل **d.34.III** التفاعل بين B: pH و C: درجة الحرارة عند إزالة الثيونين % مع الاحتفاظ بالعوامل الأخرى عند قيمتها المركزية. إنه يوضح أنه يتم الحصول على قيم أعلى لإزالة الثيونين عند مستويات أعلى من C: درجة الحرارة ومستويات أقل من B: pH.

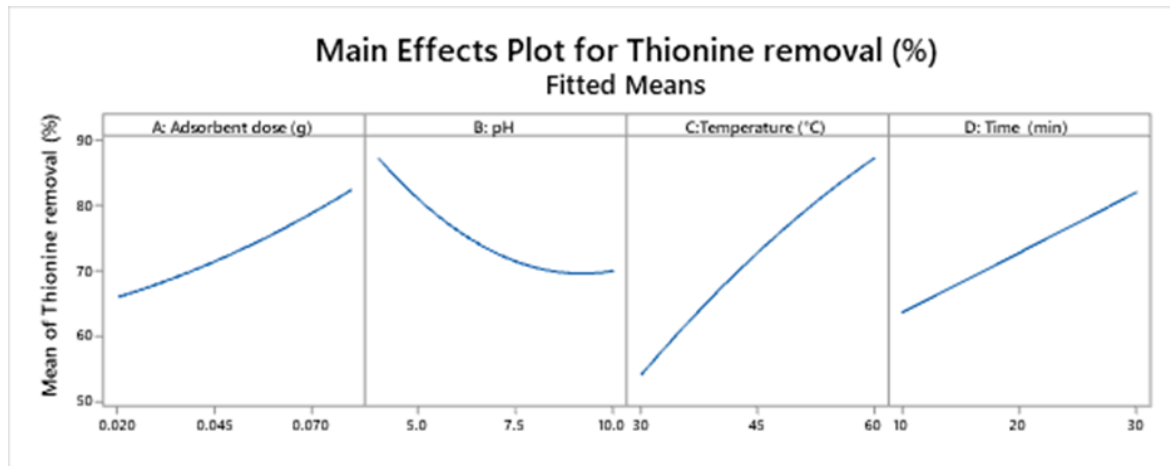
يظهر في الشكل **e.34.III**، التأثير التفاعلي بين B: pH و D: Time، مع إبقاء العوامل الأخرى عند مستوياتها المتوسطة. كما هو موضح في الشكل، يتم تحقيق نسبة أعلى من إزالة الثيونين عند مستويات أعلى من D: الوقت ومستويات أقل من B: pH.

التفاعل بين C: درجة الحرارة و D: الوقت على النسبة المئوية لإزالة TH، مع بقاء المتغيرات الأخرى ثابتة عند قيم نقطة المنتصف، موضح في الشكل **f.34.III**. كما لوحظ، يشير الشكل إلى أنه يتم الحصول على قيم أعلى لإزالة الثيونين عند مستويات أعلى لكل من D: الوقت و C: درجة الحرارة. بمعنى آخر، تزداد إزالة الثيونين بشكل متناسب طرديًا مع كل من D: الوقت و C: درجة الحرارة.



الشكل III.34. المخططات ثلاثية الابعاد للتفاعل بين كل متغيرين. (a) المخططات بين جرعة الممتزات و الرقم الهيدروجيني، (b) المخططات بين جرعة الممتزات و درجة الحرارة، (c) المخططات لجرعة الممتزات و الزمن ، (d) المخططات بين الرقم الهيدروجيني و درجة الحرارة، (e) بين pH و الزمن، (f) المخططات الكنتورية لدرجة الحرارة و الزمن.

يوضح الشكل 35.III مخططات التأثيرات الرئيسية التي تمثل الاستجابة المئوية لإزالة TH. تتصاعد كفاءة الإزالة في علاقة مباشرة مع زيادة جميع العوامل (A: جرعة الممتزات، C: درجة الحرارة، D: الوقت (دقيقة))، باستثناء الرقم الهيدروجيني، حيث تخضع الكفاءة لعلاقة عكسية. مع زيادة العوامل A و C و D، تزداد أيضًا كفاءة الإزالة، مما يظهر اتجاهًا إيجابيًا واضحًا. ومع ذلك، في حالة الرقم الهيدروجيني، كلما انخفض، تميل كفاءة الإزالة إلى الزيادة، مما يدل على وجود ارتباط عكسي.

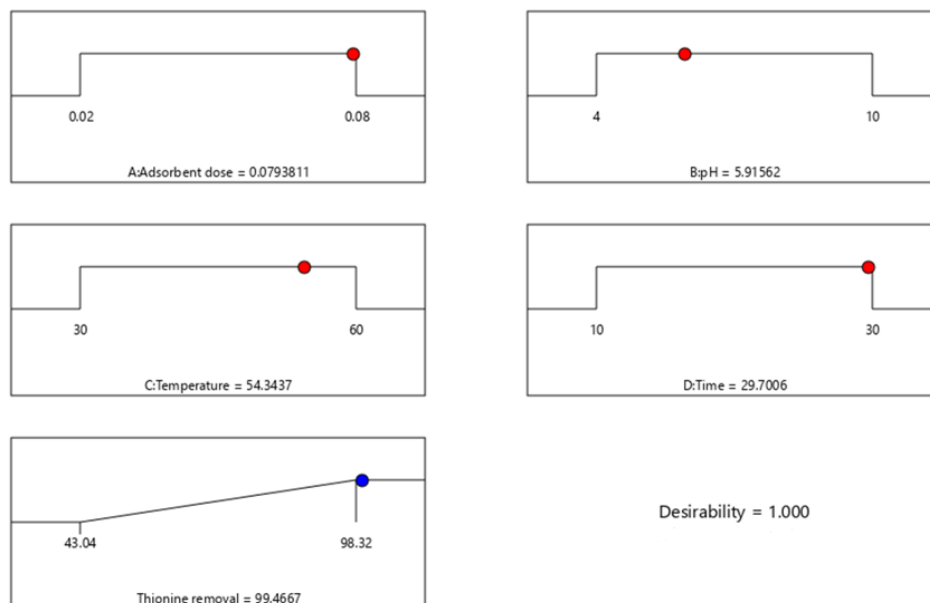


الشكل 35.III. مخطط التأثيرات الرئيسية لإزالة صبغة الثيونين %.

6.2.4.III التحسين

باستخدام معايير التحسين الموضحة سابقًا، تمكنا من تحقيق أقصى قدر من الرغبة بنسبة 100%، والذي كان مرتبطًا بالحد الأقصى لإزالة صبغة TH بنسبة 99% باستخدام المادة المازة. تم تحديد الظروف المثلى لتحقيق هذا المستوى من الإزالة لتكون A: جرعة الممتز = 0.08g، B: pH = 5.91، C: درجة الحرارة = 54.34 °C، D: الوقت = 29.7 min، كما هو موضح في الشكل

36.III

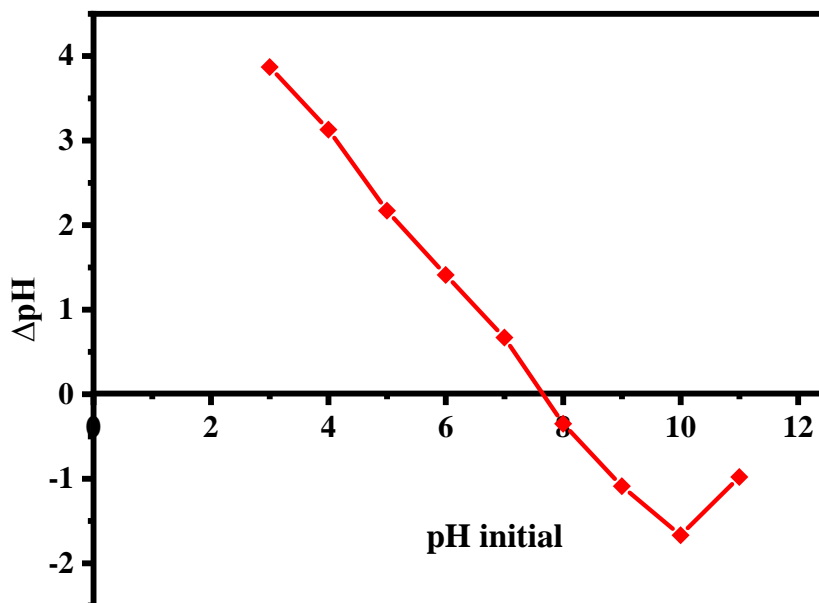


الشكل 36.III. مخطط المتغيرات عند التحسين.

بعد تنفيذ التشغيل التجريبي في ظل هذه الظروف المثالية، تم الحصول على معدل إزالة صبغة TH قدره 98.78%، وهو ما يتماشى بشكل وثيق مع الاستجابة المتوقعة. تعمل هذه النتيجة بمثابة التحقق من صحة قدرة النموذج على التنبؤ بدقة بالاستجابات ضمن النطاق الذي تم فحصه.

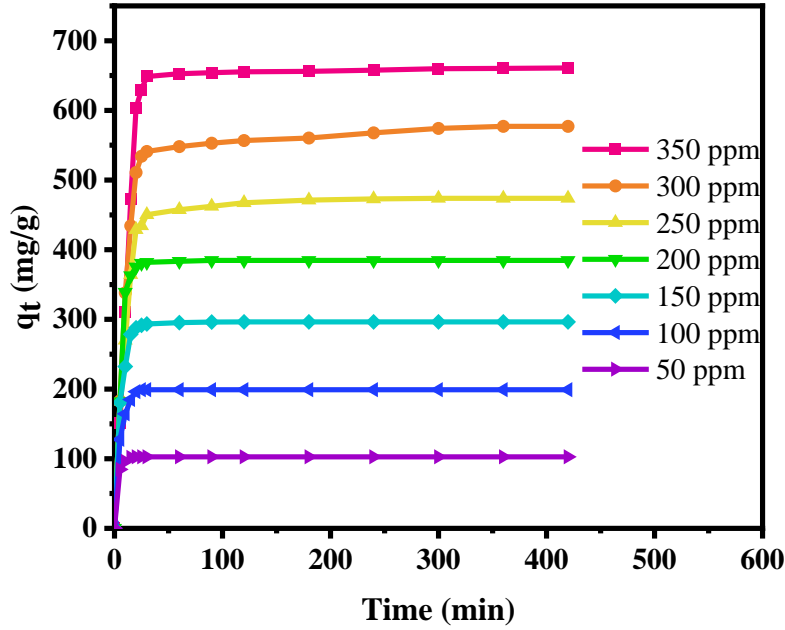
3.4.III تحليل pH_{pzc}

أسفر تحليل pH_{pzc} لـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄ عن قيمة 7.6، كما هو موضح في الشكل 37.III، مما يشير إلى سطح مشحون بشكل إيجابي عند هذا الرقم الهيدروجيني. تشير هذه الملاحظة إلى وجود تقارب محتمل للأصباغ العضوية ذات المجموعات الأنيونية لربطها بسطح CS-CY/Benz/Fe₃O₄، خاصة عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول مساوياً أو أقل من الرقم الهيدروجيني المحدد. من المهم أن نلاحظ أنه على الرغم من أن عوامل الجذب الكهروستاتيكية تلعب دوراً في هذا التفاعل، إلا أن تأثيرها أقل نسبياً من تأثير الأشكال الأخرى من التفاعلات. ويتجلى هذا بشكل خاص في حالة صبغة TH، وهو مشحون بشكل إيجابي. في مثل هذه الحالات، يتم التحكم في تقارب الممترات في الغالب من خلال تفاعلات مثل رابطة Yoshida H، والترابط الهيدروجيني، وتفاعلات π. تلعب هذه القوى غير الكهروستاتيكية دوراً أكثر أهمية في تسهيل التفاعل بين سطح CS-CY/Benz/Fe₃O₄ و TH المشحونة بشكل إيجابي، مما يؤكد الطبيعة الدقيقة والمتعددة الأوجه لعملية الامتزاز.

الشكل III.37. pH_{pzc} لـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

III.4.4 دراسة الامتزاز

تم دراسة تأثير التراكيز الأولية المختلفة (التي تتراوح من 50 إلى 350 mg/L) على فترات زمنية مختلفة على امتزاز صبغة TH بواسطة CS-CY/Benz/Fe₃O₄ بشكل منهجي. وكما هو موضح في الشكل III.38، أظهرت قدرة الامتزاز (mg/g) علاقة غير خطية مع وقت التحريك. ومن الجدير بالذكر أن جميع المنحنيات المقابلة للتراكيز الأولية المختلفة أظهرت اتجاهًا تصاعديًا أوليًا خلال أول 20 دقيقة، ووصلت إلى التوازن تدريجيًا. تؤكد حركية الامتزاز السريعة التي لوحظت في الدقائق الأولى على الإمكانيات الكيميائية النشطة للمركب. يتم إثبات هذه الملاحظة أيضًا من خلال معدلات الامتزاز المعززة لصبغة الثيونين بتراكيز مختلفة (50، 100، 150، 200، 250، 300، و 350 mg/L)، مع قيم مسجلة تبلغ 102.59، 198.85، 296.26، 384.60، 473.67، 577.12 و 660.86 mg/g على التوالي. تسلط النتائج الضوء على أداء الامتزاز الفعال للمادة المركبة عبر مجموعة من التراكيز الأولية والفترات الزمنية.



الشكل 38.III. تأثير تراكيز مختلفة من صبغة TH مع زمن التلامس على الامتزاز، الجرعة =

$$.V = 100 \text{ ml} , C^{\circ}60=T , 4 = \text{pH} , g 0.05$$

III.5.4 حركية الامتزاز

تتضمن حركية الامتزاز التحقق من السرعة التي تحدث بها عمليات الامتزاز، مما يوفر نظرة ثاقبة حول كيفية تفاعل الجزيئات الممتزة مع الأسطح الممتزة بمرور الوقت. يتم استخدام نماذج مختلفة لتوضيح حركية الامتزاز، وأكثرها شيوعًا هو نماذج الدرجة الأولى الزائفة ونماذج الدرجة الثانية الزائفة. يشير نموذج الدرجة الأولى الزائف إلى أن معدل الامتزاز يتناسب مع عدد المواقع الشاغرة على سطح المادة المازة (المعادلة 6). على العكس من ذلك، يقترح نموذج الدرجة الثانية الزائفة أن خطوة تحديد المعدل في الامتزاز هي عملية امتزاز كيميائي تتضمن مشاركة الإلكترون أو التبادل بين المادة الممتزة والممتزة. يتم إعطاء معادلة هذا النموذج من خلال (المعادلة 7)، إن الفهم الشامل لحركية الامتزاز ضروري لتحسين العمليات، والتنبؤ بقدرات الامتزاز المتوازنة، وتصميم أنظمة امتزاز فعالة.

تتضمن النتائج التجريبية لهذه الدراسة تحليل النماذج الحركية لاستخلاص المعلومات ذات الصلة وتوضيح المفاهيم الأساسية المتعلقة بآليات الامتزاز. ويرد في الجدول III.15 ملخص شامل للنتائج، مما يشير إلى أن النموذج الحركي الأول يصف بشكل كاف البيانات الحركية عبر تراكيز مختلفة من صبغة TH الأولية التي تم فحصها. علاوة على ذلك، يشير التوافق مع نموذج PFO إلى أن عملية

الامتزاز تتوقف في المقام الأول على إمكانية الوصول إلى المواقع الشاغرة على سطح المادة المازة خلال المراحل الأولية. تنجذب الجزيئات الممتزة بسرعة إلى هذه المواقع الشاغرة وتحتلها.

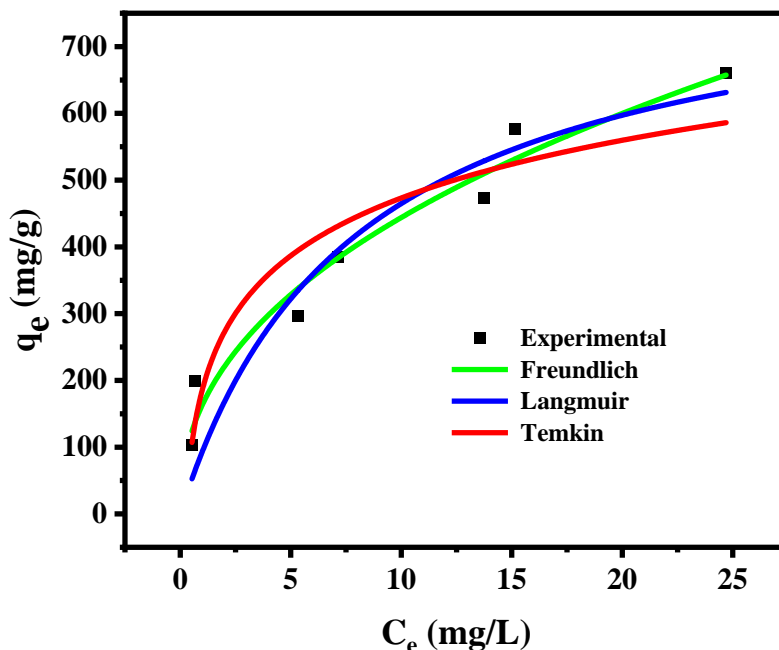
الجدول 15.III. المعلمات الحركية لـ PFO و PSO في امتزاز صبغة TH على CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

Concentration (mg/l)	q _e exp (mg/g)	PFO			PSO		
		q _e cal (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ * 10 ⁻² (g/mgmin)	R ²
50	102.58	101.6	0.34	0.99	111.51	0.56	0.99
100	198.84	198.15	0.19	0.99	234.83	0.1	0.99
150	296.25	295.37	0.17	0.99	316.56	0.1	0.98
200	384.60	389.25	0.15	0.98	429.55	0.05	0.95
250	473.66	470.30	0.09	0.99	501.16	0.03	0.96
300	577.12	566.95	0.09	0.99	601.34	0.02	0.95
350	660.86	666.90	0.08	0.97	706.42	0.01	0.91

6.4.III متساوي درجة حرارة الامتزاز

من أجل تقييم فعالية مركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄ في امتزاز صبغة TH وللحصول على نظرة ثاقبة لآلية التفاعل بين جزيئات صبغة TH ومادة CS-CY/Benz/Fe₃O₄، تم إجراء تجارب متساوي درجة حرارة الامتزاز. تم استخدام نماذج التوازن غير الخطية المختلفة، بما في ذلك لانجميور، وفروندليتش، وتمكين، لتحليل البيانات التجريبية. تتم الإشارة إلى التعبيرات الرياضية لنماذج التوازن هذه باسم لانجميور (المعادلة 9)، وفروندليتش (المعادلة 10)، وتمكين (المعادلة 11)، على التوالي.

تم تجميع المعلمات المرتبطة بنماذج الأيسوثرم قيد البحث في الجدول 16.III وتم توضيحها في الشكل 39.II.



الشكل 39.III. متساوي حرارة الامتزاز لصبغة TH بواسطة CS-CY/Benz/Fe₃O₄، (الجرعة = 0.05 g، الرقم الهيدروجيني = 4، درجة الحرارة = 60 درجة مئوية، حجم الصبغة = 100 ml).

الجدول 16.III. خصائص نماذج الأيسوثرم لامتصاص صبغة TH على CS-CY/Benz/Fe₃O₄.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	163.11
	N	2.3
	R ²	0.96
Langmuir	q_{max} (mg/g)	835.06
	K_a (L/mg)	0.125
	R ²	0.88
Temkin	K_T (L/mg)	4.42
	b_T (J/mol)	124.82
	R ²	0.89

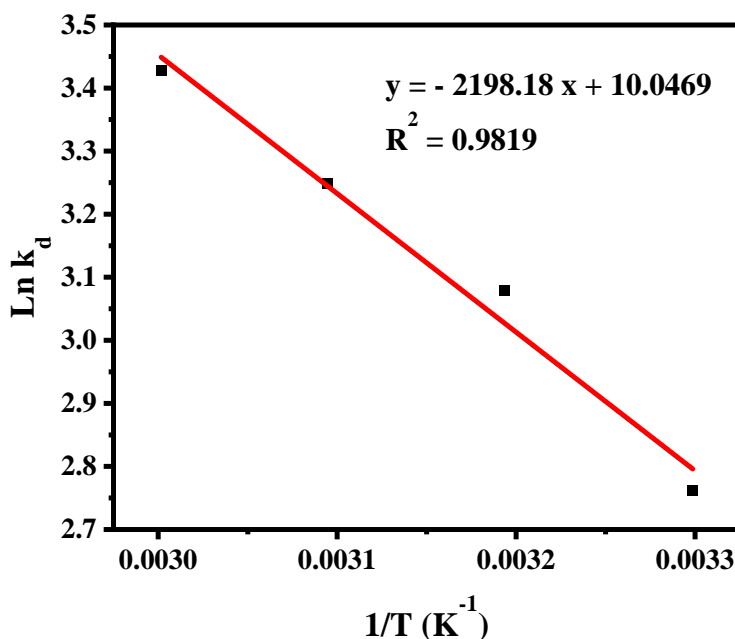
يوفر الجدول المعلومات الأساسية من نماذج لانجميور وفروندليتش وتيمكين، بهدف فهم التفاعل بين مركب CS-Cy/Benz/Fe₃O₄ وصبغة الثيونين. يقدم نموذج Freundlich، الذي يحقق أعلى قيمة R² (0.96%)، رؤى قيمة حول سلوك الامتزاز. يميز هذا النموذج الأسطح غير المتجانسة والامتزاز متعدد الطبقات، حيث يشير (163.11 (mg/g) (L/mg)^{1/n}) K_f إلى قدرة الامتزاز المعتمدة على التركيز. ويشير معامل التحديد المعنوي (R²) إلى وجود علاقة قوية بين البيانات التجريبية والمتوقعة،

مما يؤكد ملاءمة نموذج فروندليتش في توضيح سلوك الامتزاز لصبغة TH على مركب CS-CY/Benz/Fe₃O₄. يشير نموذج فروندليتش الأيسوثرم إلى سلوك الامتزاز الفعال والمتنوع للمركب، وهو مفيد بشكل خاص لتطبيقات معالجة مياه الصرف الصحي.

III.4.7 الديناميكا الحرارية الامتزاز

يتعمق مجال الديناميكا الحرارية للامتزاز في التعقيدات الديناميكية الحرارية لعمليات الامتزاز، ويفحص المعلمات الرئيسية مثل المحتوى الحراري (ΔH°)، وطاقة جيبس الحرة (ΔG°)، والإنتروبيا (ΔS°). يقاس ΔG° عفوية العملية، بينما يسلط ΔH° و ΔS° الضوء على الجوانب الحرارية والعشوائية المصاحبة للامتزاز. يتم حساب هذه المعلمات باستخدام معادلات محددة، (المعادلة 13، 14، 15)

يقدم العرض المنهجي للنتائج، كما هو موضح في كل من الشكل III.40 و الجدول III.17، فحصاً متعمقاً للجوانب الديناميكية الحرارية التي تحكم ديناميكيات الامتزاز بين CS-CY/Benz/Fe₃O₄ وصبغة الثيونين. تشير القيم ΔS° الموجبة إلى تصاعد في الاضطراب الجزيئي أثناء الامتزاز، مما يعني ضمناً إعادة التوجيه الجزيئي المحتمل في الواجهة. تعود جذور هذا التعقيد إلى الطبيعة المتعددة الأوجه لـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄، حيث تساهم المجموعات الوظيفية المتنوعة وخصائص السطح في الاستجابات الديناميكية الحرارية الدقيقة التي تمت ملاحظتها. تؤكد قيم ΔH° الموجبة على الطبيعة الماصة للحرارة للعملية، مما يستلزم إدخال الطاقة لتكوين رابطة قوية. تؤكد قيم ΔG° السلبية باستمرار عند درجات حرارة مختلفة على الطبيعة التلقائية للامتزاز، مع ارتفاع درجات الحرارة مما يزيد من تضخيم العفوية. وهذا يسلط الضوء على التقارب المتأصل بين صبغ CS-CY/Benz/Fe₃O₄ وTH، مدعوماً بقيم K_d مرتفعة تشير إلى تقارب قوي بين الممتزات والممتصة. باختصار، ترسم البيانات المجمع صورة دقيقة لعملية الامتزاز التلقائية والماصة للحرارة، والتي ترتبط بشكل معقد بزيادة الاضطراب. يزدهر هذا السلوك الديناميكي بشكل خاص في ظل ظروف درجات الحرارة المرتفعة، مما يوفر رؤية قيمة حول الملاءمة الديناميكية الحرارية لـ CS-CY/Benz/Fe₃O₄ للتطبيقات العملية، مثل معالجة مياه الصرف الصحي.



الشكل 40.III. الرسم البياني لـ $\ln(k_d)$ المرسوم مقابل مقلوب درجة الحرارة ($T/1$).

الجدول 17.III. النتائج المستمدة من التحقيق الديناميك الحراري.

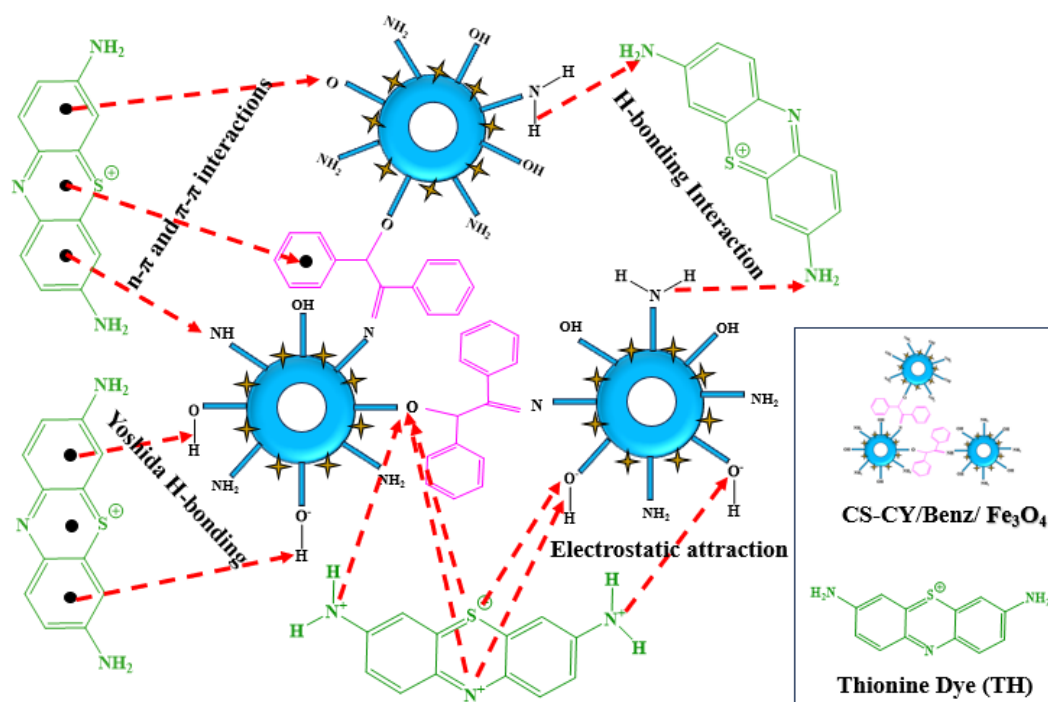
T(K)	K _d	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
303.15	15.8172	-6.89	18.27	0.083
313.15	21.7435	-7.72		
323.15	25.7521	-8.55		
333.15	30.8057	-9.38		

8.4.III آلية الامتزاز

يعد فهم الآلية المعقدة الكامنة وراء امتزاز CS-CY/Benz/Fe₃O₄ على الثيونين أمرًا ضروريًا لكشف التفاعل متعدد الأوجه بين القوى المتنوعة وعوامل الجذب التي تحكم هذه العملية. تتعمق دراستنا في المساهمات المحتملة لرابطة Yoshida H، والرابطة الهيدروجينية، وتفاعلات π - π ، وتفاعلات n - π ، إلى جانب إمكانية التفاعلات الكهروستاتيكية، والروابط الكيميائية، والمجموعات الوظيفية السطحية، مما يوضح الطبيعة الدقيقة والمعقدة لهذا آلية الامتزاز في الشكل 41.III. يلعب الترابط الهيدروجيني دورًا محوريًا، خاصة عندما يمتلك CS-CY/Benz/Fe₃O₄ والثيونين مجموعات مانحة ومستقبلة لرابطة الهيدروجين. يمكن أن تتشكل روابط الهيدروجين بين ذرات الهيدروجين في المجموعات الوظيفية للمادة المركبة وذرات النيتروجين في الثيونين. يتم النظر في مدى معقولية الروابط الكيميائية، بما في ذلك الروابط التساهمية أو الأيونية، التي تساهم في آلية

الامتزاز. إذا انخرطت المواقع التفاعلية الموجودة على سطح CS-CY/Benz/Fe₃O₄ في تفاعلات كيميائية مع الثيونين، فقد يتم إنشاء روابط تساهمية. يتم ملاحظة الترابط الهيدروجيني في هذا السياق مع جزيئات الهيدروجين الحرة على سطح CS-CY/Benz/Fe₃O₄ التي تشكل روابط مع ذرات النيتروجين في صبغة الثيونين. تتجلى آلية ترابط Yoshida H من خلال ربط ذرات الهيدروجين في جزيء OH⁻ من CS-CY/Benz/Fe₃O₄ بالحلقات العطرية لصبغة الثيونين. بالإضافة إلى ذلك، يمكن إنشاء تفاعلات n-π بين زوج الإلكترونات الوحيد من ذرات الأكسجين والنيتروجين في CS-CY/Benz/Fe₃O₄ والحلقات العطرية من الثيونين. علاوة على ذلك، قد تحدث تفاعلات π-π بين الحلقات العطرية للبنزوين ومدارات π للحلقات العطرية في التركيب الجزيئي للصبغة. عادة ما يحدث التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات الموجبة (+S، N+) لصبغة الثيونين والأيونات السالبة (-O) للمركب الممتز. قد تتضمن عملية الامتزاز أيضًا نمو طبقة تلو الأخرى، مع ربط طبقات الثيونين اللاحقة بالطبقة الممتزة في البداية من CS-CY/Benz/Fe₃O₄. يتأثر هذا النمو بعوامل تشمل التركيز ودرجة الحرارة وحركية عملية الامتزاز.

باختصار، يتضمن الفهم الشامل لآلية امتزاز CS-CY/Benz/Fe₃O₄ على الثيونين عددًا لا يحصى من القوى، بما في ذلك رابطة Yoshida H، والرابطة الهيدروجينية، وتفاعلات π-π، وتفاعلات n-π، بالإضافة إلى التفاعلات الكيميائية والكيميائية. التفاعلات السطحية. إن النظر إلى المجموعات الوظيفية والنمو طبقة تلو الأخرى يزيد من التعقيد. هناك ما يبرر إجراء مزيد من التحليلات التجريبية والدراسات المتعمقة للكشف عن رؤى إضافية حول التفاعلات الجزيئية المحددة التي تشكل آلية الامتزاز المعقدة هذه.



الشكل III.41. تصور لألية الامتزاز المحتملة بين المادة المركبة CS-CY/Benz/Fe₃O₄ وصبغة

.TH

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تم بنجاح تحضير وتطعيم مركب البنزوين في ثلاث مركبات هجينة مختلفة، حيث تم استخدام المركب الأول، الشيتوزان المغناطيسي/الرماد المتطاير، لامتزاز صبغة RB19 من وسط مائي. أما المركب الثاني فقد تألف من مزيج الشيتوزان المغناطيسي والسليولوز المستخلص من قشور الفول السوداني، واستُخدم أيضاً لامتزاز نفس الصبغة (RB19). بينما كان المركب الثالث عبارة عن تفاعل بين الشيتوزان المغناطيسي والطين، وتم اختياره في امتزاز صبغة الثايونين (TH). حققت هذه المركبات نتائج ممتازة، حيث بلغت نسب إزالة الصبغات وسعات الامتزاز لهذه المركبات:

Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄ الإزالة (%R) بلغت 97.95% وسعة امتزاز (q_e) بلغت 309.6mg/g.

CS/CLS/Benz/Fe₃O₄ الإزالة (%R) بلغت 98.95% وسعة امتزاز (q_e) بلغت 496.40mg/g.

CS-CY/Benz/Fe₃O₄: الإزالة (%R) بلغت 98.32% وسعة امتزاز (q_e) بلغت 660.86mg/g.

تشير هذه النتائج إلى أن عملية الامتزاز في المركبات الثلاثة تتبع نموذج فروندليش، مما يعني أن الامتزاز يتم على أسطح غير متجانسة وبطبقات متعددة. كما أوضحت النتائج أن الامتزاز الكيميائي كان السائد في المركبين الأول والثاني، مما يبرز دقة الامتزاز الكيميائي كآلية أساسية. بينما كان الامتزاز الفيزيائي هو المتحكم الرئيسي في المركب الثالث.

تم حساب المعلمات الديناميكية الحرارية، وأثبتت القيم السالبة لطاقة جيبس الحرة (ΔG°) أن عملية الامتزاز تلقائية عند درجات الحرارة المدروسة. كما أوضحت القيم الموجبة للتغير في الإنتالبي (ΔH°) أن العملية ماصة للحرارة، بينما عكست القيم الموجبة للتغير في الانتروبيا (ΔS°) زيادة في العشوائية على سطح المادة الممتزة.

ختاماً، تؤكد هذه النتائج على الإمكانيات الواعدة للمركبات المحتوية على قواعد شيف المحضرة في هذه الدراسة، مثل Cn-Bn-FSH-Fe₃O₄، وCS/CLS/Benz/Fe₃O₄، وCS-CY/Benz/Fe₃O₄، في معالجة مياه الصرف الصحي. سيكون من الضروري إجراء دراسات مستقبلية لتقييم استقرار هذه المواد على المدى الطويل وتأثيرها البيئي لضمان نجاحها في التطبيقات العملية.

المراجع

قائمة المراجع

- [1] N. K. Arora, T. Fatima, I. Mishra, M. Verma, J. Mishra, and V. Mishra, "Environmental sustainability: challenges and viable solutions," *Environmental Sustainability*, vol. 1, no. 4, pp. 309–340, Dec. 2018, doi: 10.1007/s42398-018-00038-w.
- [2] A. Azizullah, M. N. K. Khattak, P. Richter, and D. P. Häder, "Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review," 2011, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envint.2010.10.007.
- [3] B. Musikavanhu, Y. Liang, Z. Xue, L. Feng, and L. Zhao, "Strategies for Improving Selectivity and Sensitivity of Schiff Base Fluorescent Chemosensors for Toxic and Heavy Metals," Oct. 01, 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/molecules28196960.
- [4] Z. Zhang, Q. Song, Y. Jin, Y. Feng, J. Li, and K. Zhang, "Advances in Schiff Base and Its Coating on Metal Biomaterials—A Review," Feb. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/met13020386.
- [5] S. Q. Memon, N. Memon, A. Mallah, R. Soomro, and M. Y. Khuhawar, "Schiff Bases as chelating reagents for metal ions analysis," *Curr Anal Chem*, vol. 10, no. 3, pp. 393–417, 2014, doi: 10.2174/157341101003140521113731.
- [6] Senthil Kumar Raju, Archana Settu, Archana Thiyagarajan, Divya Rama, Praveen Sekar, and Shridharshini Kumar, "Biological applications of Schiff bases: An overview," *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, vol. 21, no. 3, pp. 203–215, Dec. 2022, doi: 10.30574/gscbps.2022.21.3.0484.
- [7] D. Tesfa Tefera, "Synthesis, Characterization and Biological Activities of Schiff Bases and Their Transition Metal Complexes," *World Journal of Applied Chemistry*, May 2023, doi: 10.11648/j.wjac.20230802.11.
- [8] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, and S. Biondi, "Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool," Oct. 2013. doi: 10.3390/molecules181012264.
- [9] A. T. Odularu, "Ease to Challenges in Achieving Successful Synthesized Schiff Base, Chirality, and Application as Antibacterial Agent," 2023, Hindawi Limited. doi: 10.1155/2023/1626488.
- [10] B. M. DINNIMATH, P. GOWDA, and A. NAIK, "DEVELOPMENT OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF SCHIFF BASES WITH DIVERSE APPLICATIONS," *Int J Pharm Pharm Sci*, pp. 1–15, Jun. 2023, doi: 10.22159/ijpps.2023v15i6.47362.

-
- [11] A. Soroceanu and A. Bargan, “Advanced and Biomedical Applications of Schiff-Base Ligands and Their Metal Complexes: A Review,” Oct. 01, 2022, MDPI. doi: 10.3390/cryst12101436.
- [12] S. Kaushik, S. K. Paliwal, M. R. Iyer, and V. M. Patil, “Promising Schiff bases in antiviral drug design and discovery,” Jun. 01, 2023, Springer. doi: 10.1007/s00044-023-03068-0.
- [13] M. Barwiolek et al., “Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine,” *Molecules*, vol. 27, no. 21, Nov. 2022, doi: 10.3390/molecules27217396.
- [14] H. Jafari, E. Ameri, F. Soltanolkotabi, A. Berisha, and M. Seydou, “Experimental and theoretical investigations of new Schiff base compound adsorption on aluminium in 1 M HCl,” *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 12, no. 5, pp. 975–987, Oct. 2022, doi: 10.5599/jese.1405.
- [15] H. Haghazadeh et al., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surficial sediments of the Abadan freshwater resources – Northwest of the Persian Gulf,” *J Geochem Explor*, vol. 258, p. 107390, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.gexplo.2024.107390.
- [16] X. Zhang et al., “Comprehensive characterization of speciated volatile organic compounds (VOCs), gas-phase and particle-phase intermediate- and semi-volatile volatility organic compounds (I/S-VOCs) from Chinese diesel trucks,” *Science of the Total Environment*, vol. 912, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168950.
- [17] A. Sánchez-Yepes, A. Santos, A. Romero, and D. Lorenzo, “Selective removal of chlorinated organic compounds from soil flushing emulsions: Adsorbent regeneration with thermal-activated persulfate and surfactant recovery,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 57, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104644.
- [18] H. R. Barzoki, A. Dargahi, A. Shabanloo, A. Ansari, and S. Bairami, “Electrochemical advanced oxidation of 2,4-D herbicide and real pesticide wastewater with an integrated anodic oxidation/heterogeneous electro-Fenton process,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104429.
- [19] F. F. Sukatis, L. J. Looi, H. N. Lim, M. B. Abdul Rahman, M. R. Mohd Zaki, and A. Z. Aris, “Fixed-bed adsorption studies of endocrine-disrupting compounds from water by using novel calcium-based metal-organic frameworks,” *Environmental Pollution*, vol. 341, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.envpol.2023.122980.
- [20] L. Jiang et al., “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: Biototoxicity, determination and electrochemical treatment,” Feb. 15, 2023, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2023.135923.

-
- [21] J. Song et al., "Ga-modified zeolites to convert mixed waste plastics to benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX)-enriched oil through a dielectric barrier discharge plasma-modified reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 476, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.146501.
- [22] "Bouanimba, N., & Zouaghi, R. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂.
- [23] D. Bentarfa, P. M. Ed, and L. Sekirifa, "Preparation and characterization of activated carbon from date palm fibers: application as adsorbents and super capacity".
- [24] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, and B. E. Quevedo-Hidalgo, "A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases," *Jun. 02, 2021, MDPI AG*. doi: 10.3390/molecules26133813.
- [25] J. H. Franco, B. F. da Silva, E. F. G. Dias, A. A. de Castro, T. C. Ramalho, and M. V. B. Zanoni, "Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 160, pp. 114–126, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.04.066.
- [26] Y. Wei, Q. Zhu, W. Xie, X. Wang, S. Li, and Z. Chen, "Biocatalytic enhancement of laccase immobilized on ZnFe₂O₄ nanoparticles and its application for degradation of textile dyes," *Chin J Chem Eng*, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.cjche.2023.12.015.
- [27] V. Sharma et al., "The effect of calcination temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles and their influence on the photocatalytic degradation of leather dye," *Chemical Physics Impact*, vol. 6, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.chphi.2023.100196.
- [28] Y. Yu et al., "Swab-based minimally invasive analysis of synthetic organic dyes using flexible paper-based SERS substrates: A case study of Chinese New Year paintings," *Microchemical Journal*, vol. 183, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.108135.
- [29] L. Tan et al., "TiO₂ nanorod arrays@PDA/Ag with biomimetic polydopamine as binary mediators for duplex SERS detection of illegal food dyes," *Anal Chim Acta*, vol. 1287, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.aca.2023.342047.
- [30] S. Yadav, K. S. Tiwari, C. Gupta, M. K. Tiwari, A. Khan, and S. P. Sonkar, "A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives," *Jan. 01, 2023, Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rechem.2022.100733.

-
- [31] O. Przybylak et al., "Protective action of graphene oxide against singlet oxygen generation by cosmetic dye methylene blue," *Mater Res Bull*, vol. 167, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2023.112403.
- [32] H. Ben Slama et al., "Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 14, Jul. 2021, doi: 10.3390/app11146255.
- [33] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," Jan. 01, 2020, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [34] T. Rasheed, F. Nabeel, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, "Biogenic synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles for catalytic reduction of direct yellow-142 and methyl orange dyes," *Biocatal Agric Biotechnol*, vol. 19, May 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101154.
- [35] Q. Ye et al., "Preparation of 1,8-dichloroanthraquinone/graphene oxide/poly(vinylidene fluoride) (1,8-AQ/GO/PVDF) mediator membrane and its application to catalyzing biodegradation of azo dyes," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 268, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.115681.
- [36] J. Mathew Tharayil and P. Chinnaiyan, "Sustainable waste valorisation: Novel Areca catechu L. husk biochar for anthraquinone dye adsorption - Characterization, modelling, kinetics, and isotherm studies," *Results in Engineering*, vol. 20, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101624.
- [37] R. Anoua et al., "Optical and electronic properties of the natural Alizarin dye: Theoretical and experimental investigations for DSSCs application," *Opt Mater (Amst)*, vol. 127, May 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112113.
- [38] A. Khosravi, M. Karimi, H. Ebrahimi, and N. Fallah, "Sequencing batch reactor/nanofiltration hybrid method for water recovery from textile wastewater contained phthalocyanine dye and anionic surfactant," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 2, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103701.
- [39] L. Cao, X. Fei, H. Zhao, and C. Huang, "Preparation of phthalocyanine blue/rutile TiO₂ composite pigment with a ball milling method and study on its NIR reflectivity," *Dyes and Pigments*, vol. 173, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107879.
- [40] M. Akram, R. Rehman, G. Samin, Z. T. Al-thagafi, M. E. Al-Hazemi, and E. A. Al-Abbad, "Decontamination of Malachite green and Victoria blue-B dyes by high speed photo-catalyzer reactor using Titania and zinc oxide as catalysts," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 53, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.103757.
-

-
- [41] M. Doostali et al., "Amino-functionalized cellulose fibers recovered from newspaper waste for efficient adsorption of crystal violet: Optimization using central composite design," *Mater Today Commun*, vol. 36, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106909.
- [42] S. Srinithi et al., "In-situ fabrication of TiO₂-MWCNT composite for an efficient electron transfer photocatalytic rhodamine B dye degradation under UV-visible light," *Diam Relat Mater*, vol. 138, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110245.
- [43] L. A. Esmail, H. S. Jabbar, and S. K. Salih, "Synthesis of a new carbon dot magnetic nanocomposite (CDs@Fe₃O₄) from *Crocus Cancellatus*: Characterization and its photocatalytic degradation of fluorescein dye," *Inorg Chem Commun*, vol. 159, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111823.
- [44] A. K. Augustine and J. O. Otutu, "Synthesis of nitroso-based bis-azo dyes and their dyeing properties for polyethylene terephthalate and polyamide," *Egypt J Chem*, vol. 63, no. 10, pp. 3949–3959, Oct. 2020, doi: 10.21608/EJCHEM.2020.23484.2427.
- [45] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," May 01, 2020, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [46] L. R. Buddiga, B. B. V. Sailaja, G. Rao Gajula, and S. R. Nayak, "An Investigation on Characterizations and Application of Cu-TiO₂/WO₃ Nanocomposite for Degradation of Indigo carmine Dye," *Inorg Chem Commun*, vol. 156, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111171.
- [47] C. Clementi et al., "Towards a semiquantitative non invasive characterisation of Tyrian purple dye composition: Convergence of UV-Visible reflectance spectroscopy and fast-high temperature-high performance liquid chromatography with photodiode array detection," *Anal Chim Acta*, vol. 926, pp. 17–27, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.04.022.
- [48] K. Kanazawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1,4-benzoquinone," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 42–53, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.061.
- [49] M. K. Noushija, A. Shanmughan, B. Mohan, and S. Shanmugaraju, "Selective Recognition and Reversible 'Turn-Off' Fluorescence Sensing of Acetate (CH₃COO⁻) Anion at Ppb Level Using a Simple Quinizarin Fluorescent Dye," *Chemistry (Switzerland)*, vol. 4, no. 4, pp. 1407–1416, Dec. 2022, doi: 10.3390/chemistry4040092.
- [50] A. Bamoniri, B. B. F. Mirjalili, and N. Moshtael-Arani, "Nano BF₃·SiO₂: A green heterogeneous solid acid for synthesis of formazan dyes under solvent-free

-
- condition,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 393, pp. 272–278, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.06.024.
- [51] Y. He et al., “Toluidine blue O-induced photoinactivation inhibit the biofilm formation of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*,” *Photodiagnosis Photodyn Ther*, vol. 39, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.pdpdt.2022.102902.
- [52] H. K. Lee et al., “Development of thermally-stable NIR absorbing films based on heptamethine cyanine dyes with bistriflimide anion,” *Prog Org Coat*, vol. 178, May 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107473.
- [53] P. Chirappapha, T. Chatmongkonwat, P. Lertsithichai, W. Pipatsakulroj, C. Sritara, and T. Sukarayothin, “Sentinel lymph node biopsy after neoadjuvant treatment of breast cancer using blue dye, radioisotope, and indocyanine green: Prospective cohort study,” *Annals of Medicine and Surgery*, vol. 59, pp. 156–160, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.amsu.2020.09.030.
- [54] V. T. Le et al., “Enhanced photocatalytic degradation of reactive blue 19 using zeolitic imidazolate framework-8 composited with Fe₃O₄/MnO₂ heterojunction,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 115, pp. 345–354, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.08.018.
- [55] M. Bagheri, M. Farhadian, and M. Vesali-Naseh, “Performance evaluation of a novel visible-driven CNT/TiO₂/WO₃/CdS heterojunction in photocatalytic fuel cell: Photodegradation of Reactive Blue 19 and electricity production,” *Advanced Powder Technology*, vol. 34, no. 8, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.appt.2023.104088.
- [56] H. Yang, Z. Zhang, X. Zhou, N. Binbr Abe Menen, and O. Rouhi, “Achieving enhanced sensitivity and accuracy in carcinoembryonic antigen (CEA) detection as an indicator of cancer monitoring using thionine/chitosan/graphene oxide nanocomposite-modified electrochemical immunosensor,” *Environ Res*, vol. 238, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.117163.
- [57] U. A. Isah, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, and M. Abdullahi, “Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon,” *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 102, pp. 265–273, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.04.006.
- [58] D. ÖZKIR, “A corrosion study: Use of Thionine dye having structurally metachromatic influence,” *International Journal of Chemistry and Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 17–25, Jun. 2019, doi: 10.32571/ijct.514287.
- [59] E. Eren, “Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite,” *J Hazard Mater*, vol. 166, no. 1, pp. 88–93, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.011.
-

-
- [60] Chavan, R. B. (2013). Health and environmental hazards of synthetic dyes. Garment and Fashion Design at the University of Bahir Dar, Bahir Dar, Ethiopia.
- [61] Z. L. Yaneva and N. V. Georgieva, "Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials-Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review," *International Review of Chemical Engineering (I.RE.C.H.E.)*, vol. 4, no. 2, 2012.
- [62] V. Vadivelan and K. Vasanth Kumar, "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk," *J Colloid Interface Sci*, vol. 286, no. 1, pp. 90–100, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.
- [63] C. Gil, "Toxicological effects of food additives-Azo dyes." [Online]. Available: <http://epsilon.slu.se>
- [64] N. M. Hosny, I. Gomaa, and M. G. Elmahgary, "Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 15, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100395.
- [65] G. Samchetshabam, T. G. Choudhury, and S. Gita, "Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment," 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/321443064>
- [66] M. Mathur, D. Gola, R. Panja, A. Malik, and S. Z. Ahammad, "Performance evaluation of two *Aspergillus* spp. for the decolourization of reactive dyes by bioaccumulation and biosorption," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 1, pp. 345–352, Jan. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0417-0.
- [67] M. A. Ashkar, R. Joseph, A. Babu, S. Kutti Rani, and N. Vasimalai, "One-minute ultrasound-assisted synthesis of nanostructured silver particles extracted from *Desmodium gangeticum* for enhanced photocatalytic degradation of toxic dyes and antibacterial studies," *Chem Phys Lett*, vol. 831, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.cplett.2023.140850.
- [68] M. Hernández-Zamora, H. V. Perales-Vela, C. M. Flores-Ortíz, and R. O. Cañizares-Villanueva, "Physiological and biochemical responses of *Chlorella vulgaris* to Congo red," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 108, pp. 72–77, 2014, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.030.
- [69] J. Panda et al., "Efficient removal of two anionic dyes by a highly robust zirconium based metal organic framework from aqueous medium: Experimental findings with molecular docking study," *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 14, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100340.
- [70] Ozturk, M., & Hakeem, K. R. (Eds.). (2019). Plant and human health, volume 2: Phytochemistry and molecular aspects. Springer International Publishing.
-

-
- [71] M. U. Shahid et al., “Engineering of metal organic framework (MOF) membrane for waste water treatment: Synthesis, applications and future challenges,” Jan. 01, 2024, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104676.
- [72] S. Dawood and T. K. Sen, “Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents Citation: Tushar K Sen, et al. (2014) Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents. J Chem Proc Engg 1: 1-11,” 2014.
- [73] U. Kasdi, M. Ouargla, B. L. Professeur, and M. Amar, “Adsorption d’ions fluorures sur une matrice organique : Cas du charbon préparé à partir de la Coquille des OEufs et des Os ASSAMI Zakaria Devant le jury composé de”.
- [74] U. Kasdi and M. Ouargla, “RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE L’ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Spécialité : hydrocarbures”.
- [75] H. Moradi, H. Azizpour, H. Hadizadeh Saroghi, A. Esmaili, and N. Rezamandi, “Prediction of water adsorption isotherm on 13X zeolite in different temperatures and investigating the effect of non-framework cations using dynamic simulation,” Applied Surface Science Advances, vol. 18, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100522.
- [76] M. Vosoughi, H. Maghsoudi, and J. F. M. Denayer, “The effect of regeneration temperature on the adsorptive properties of Na-ETS-4 zeotype in successive adsorption/desorption cycles,” Chemical Engineering Research and Design, vol. 199, pp. 450–459, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.cherd.2023.10.019.
- [77] B. Misbah Biltayib, M. Bonyani, A. Khan, C. H. Su, and Y. Y. Yu, “Predictive modeling and simulation of wastewater treatment process using nano-based materials: Effect of pH and adsorbent dosage,” J Mol Liq, vol. 343, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117611.
- [78] L. Y. Lee, B. Wang, H. Guo, J. Y. Hu, and S. L. Ong, “Aluminum-Based Water Treatment Residue Reuse for Phosphorus Removal,” Water (Switzerland), vol. 7, no. 4, pp. 1480–1496, Apr. 2015, doi: 10.3390/W7041480.
- [79] J. Cui, Y. Zhang, X. Gui, J. Tan, Y. Guo, and F. Cheng, “Surface structure regulating of silica adsorbent for the selective adsorption of heavy rare earth,” J Mol Liq, vol. 390, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.122991.
- [80] A. W. M. Ip, J. P. Barford, and G. McKay, “Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area,” J Colloid Interface Sci, vol. 337, no. 1, pp. 32–38, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.05.015.

-
- [81] B. S. Yadav and S. Dasgupta, "Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent," Mar. 01, 2022, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.inoche.2022.109203.
- [82] C. V. Luengo, N. A. Lopez, C. P. Ramos, and M. J. Avena, "Highly efficient arsenic adsorption onto Mg/Al/Fe layered double hydroxides: Kinetics, isotherm, XPS and Mössbauer spectroscopies," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104542.
- [83] H. Q. Pang, S. N. Zhang, X. Zhang, and Y. F. Gao, "Influences of gas permeation with adsorption effect on the transient thermal insulation performance of silica aerogel at pressure and temperature differences," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 179, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2022.107703.
- [84] F. Hong et al., "Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review," *Food Chem X*, vol. 21, p. 101095, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.fochx.2023.101095.
- [85] P. S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu, and N. S. Kumar, "Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications," May 01, 2020, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113.
- [86] A. P. Lunkov, A. A. Zubareva, V. P. Varlamov, A. M. Nechaeva, and N. N. Drozd, "Chemical modification of chitosan for developing of new hemostatic materials: A review," Dec. 31, 2023, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127608.
- [87] M. Ali, S. Mir, O. U. R. Abid, A. W. Ajlouni, S. Ghafoor Alvi, and S. Bibi, "Applications Of Chitosan Based Bionanocomposites In Drug-Delivery And Anticancer Treatment-A Review," Dec. 11, 2023, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112576.
- [88] N. N. A. Malek, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, K. Ismail, and B. H. Hameed, "New magnetic Schiff's base-chitosan-glyoxal/fly ash/Fe₃O₄ biocomposite for the removal of anionic azo dye: An optimized process," *Int J Biol Macromol*, vol. 146, pp. 530–539, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.020.
- [89] I. Risha Achaiah et al., "Efficient removal of metal ions from aqueous solutions using MoS₂ functionalized chitosan Schiff base incorporated with Fe₃O₄ nanoparticle," *Int J Biol Macromol*, vol. 248, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125976.
- [90] A. Reghioa, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, and M. R. Khan, "Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: Modeling and mechanism study," *Sustain Chem Pharm*, vol. 20, May 2021, doi: 10.1016/j.scp.2021.100379.

-
- [91] M. Ma, M. Gu, S. Zhang, and Y. Yuan, "Effect of tea polyphenols on chitosan packaging for food preservation: Physicochemical properties, bioactivity, and nutrition," Feb. 01, 2024, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129267.
- [92] S. A. Olugbemi, O. A. Amoniyani, and A. A. Salami, "Assessment of the Adsorption Potential of Synthesized Chitosan-Pyrrole-2-Carboxaldehyde Schiff Base for Cr²⁺ and Pb²⁺ Ions from Dumpsite Leachate," *European Journal of Advanced Chemistry Research*, vol. 4, no. 3, pp. 30–39, May 2023, doi: 10.24018/ejchem.2023.4.3.132.
- [93] A. Hamidi et al., "Investigation of adsorption kinetics and isothermal thermodynamics for optimizing methylene blue adsorption onto a modified clay with cellulose using the response surface approach," *Biomass Convers Biorefin*, 2023, doi: 10.1007/s13399-023-04397-1.
- [94] Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., & Kaludierović, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37(3), 477-481.
- [95] S. E. Agarry and C. N. Owabor, "EVALUATION OF THE ADSORPTION POTENTIAL OF RUBBER (*Hevea brasiliensis*) SEED PERICARP-ACTIVATED CARBON IN ABATTOIR WASTEWATER TREATMENT AND IN THE REMOVAL OF IRON (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION," *Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)*, vol. 31, no. 3, pp. 346–358, 2012.
- [96] S. Ahmadi, L. Mohammadi, C. A. Igwegbe, S. Rahdar, and A. M. Banach, "Application of response surface methodology in the degradation of Reactive Blue 19 using H₂O₂/MgO nanoparticles advanced oxidation process," *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 241–253, Sep. 2018, doi: 10.1007/s40090-018-0153-4.
- [97] Z. Diao et al., "Adsorption of food dyes from aqueous solution on a sweet potato residue-derived carbonaceous adsorbent: Analytical interpretation of adsorption mechanisms via adsorbent characterization and statistical physics modeling," *Chemical Engineering Journal*, vol. 482, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.148982.
- [98] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [99] A. Ramírez, L. Sierra, M. Mesa, and J. Restrepo, "Simulation of nitrogen adsorption-desorption isotherms. Hysteresis as an effect of pore connectivity," *Chem Eng Sci*, vol. 60, no. 17, pp. 4702–4708, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.03.004.
- [100] K. Tu, Y. Ding, and T. Keplinger, "Review on design strategies and applications of metal-organic framework-cellulose composites," *Carbohydr Polym*, vol. 291, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119539.

-
- [101] A. H. Jawad, I. A. Mohammed, and A. S. Abdulhameed, "Tuning of Fly Ash Loading into Chitosan-Ethylene Glycol Diglycidyl Ether Composite for Enhanced Removal of Reactive Red 120 Dye: Optimization Using the Box–Behnken Design," *J Polym Environ*, vol. 28, no. 10, pp. 2720–2733, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01804-w.
- [102] M. A. Abdulqader et al., "Conversion of Chicken Rice Waste into Char via Hydrothermal, Pyrolysis, and Microwave Carbonization Processes: A Comparative Study," *AUIQ Complementary Biological System*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, Jul. 2024, doi: 10.70176/3007-973X.1003.
- [103] F. Mashkooor and A. Nasar, "Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution," *J Mol Liq*, vol. 274, pp. 315–327, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.119.
- [104] E. Raczuk, B. Dmochowska, J. Samaszko-Fiertek, and J. Madaj, "Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification," Feb. 01, 2022, MDPI. doi: 10.3390/molecules27030787.
- [105] A. I. Vicente et al., "Dynamic spin interchange in a tridentate Fe(III) Schiff-base compound," *Chem Sci*, vol. 7, no. 7, pp. 4251–4258, 2016, doi: 10.1039/c5sc04577k.
- [106] A. Saakshy, K. Singh, A. B. Gupta, and A. K. Sharma, "Fly ash as low cost adsorbent for treatment of effluent of handmade paper industry-Kinetic and modelling studies for direct black dye," *J Clean Prod*, vol. 112, pp. 1227–1240, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.09.058.
- [107] F. Wang, L. Zhang, Y. Wang, X. Liu, S. Rohani, and J. Lu, "Fe₃O₄@SiO₂@CS-TETA functionalized graphene oxide for the adsorption of methylene blue (MB) and Cu(II)," *Appl Surf Sci*, vol. 420, pp. 970–981, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.179.
- [108] F. Mashkooor, M. Shoeb, and C. Jeong, "Alginate Modified Magnetic Polypyrrole Nanocomposite for the Adsorptive Removal of Heavy Metal," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 21, Nov. 2023, doi: 10.3390/polym15214285.
- [109] S. M. Pourmortazavi, H. Sahebi, H. Zandavar, and S. Mirsadeghi, "Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles coated by extracted shrimp peels chitosan as sustainable adsorbents for removal of chromium contaminates from wastewater: The design of experiment," *Compos B Eng*, vol. 175, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107130.
- [110] W. S. Chai et al., "A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application," May 10, 2021, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.
-

-
- [111] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, "Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review," *Caliphate Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, Feb. 2022, doi: 10.4314/cajost.v4i1.3.
- [112] S. M. Khumalo, B. F. Bakare, and S. Rathilal, "Single and multicomponent adsorption of amoxicillin, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole on chitosan-carbon nanotubes hydrogel beads from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and thermodynamic parameters," *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 13, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.hazadv.2024.100404.
- [113] J. C. Cortés, A. Navarro-Quiles, F. J. Santonja, and S. M. Sferle, "Statistical analysis of randomized pseudo-first/second order kinetic models. Application to study the adsorption on cadmium ions onto tree fern," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 240, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.chemolab.2023.104910.
- [114] T. O. Hodson, "Root-mean-square error (RMSE) or mean absolute error (MAE): when to use them or not," Jul. 19, 2022, Copernicus GmbH. doi: 10.5194/gmd-15-5481-2022.
- [115] B. Irving Lanowix, "ADSORPTION OF GASES ON GLASS, MICA AND PLATINUM. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM".
- [116] Proctor, A. U. O. A., & Toro-Vazquez, J. F. (1996). The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1627-1633 .
- [117] Ao, D., AP, L., & AM, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn 2+ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.
- [118] N. Saeidi and M. Parvini, "Accuracy of dubinin-astakhov and dubinin-radushkevich adsorption isotherm models in evaluating micropore volume of bentonite," *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 60, no. 2, pp. 123–129, 2016, doi: 10.3311/ppch.8374.
- [119] S. Praveen, J. Jegan, T. Bhagavathi Pushpa, R. Gokulan, and L. Bulgariu, "Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview," Dec. 01, 2022, Springer. doi: 10.1007/s42773-022-00131-8.
- [120] Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, 16, 349-364 .
- [121] Myers, A. L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE journal*, 48(1), 145-160.
-

-
- [122] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, and Y. S. Ho, "Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite," *J Hazard Mater*, vol. 167, no. 1–3, pp. 630–633, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.014.
- [123] N. F. Nur, K. S. Loh, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, and K. L. Lim, "Sintesis dan pencirian membran biokomposit kitosan-selulosa untuk aplikasi sel bahan Api," *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 20, no. 4, pp. 885–891, 2016, doi: 10.17576/mjas-2016-2004-24.
- [124] P. Torkaman, R. Karimzadeh, and A. Jafari, "Assessment of the synthesis method of Fe₃O₄ nanocatalysts and its effectiveness in viscosity reduction and heavy oil upgrading," *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-41441-6.
- [125] S. Singh and N. Goswami, "Structural, optical, magnetic and dielectric properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles prepared by exploding wire technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 22, pp. 26857–26870, Nov. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-07062-3.
- [126] C. D. Tran, S. Duri, A. Delneri, and M. Franko, "Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, Characterization and application for removal of microcystin," *J Hazard Mater*, vol. 252–253, pp. 355–366, May 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.046.
- [127] G. Eric et al., "Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties," *Interface Science*, vol. 393, pp. 411–420, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.057i.
- [128] Y. Jia, X. Wang, M. Huo, X. Zhai, F. Li, and C. Zhong, "Preparation and characterization of a novel bacterial cellulose/chitosan bio-hydrogel," *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 7, May 2017, doi: 10.1177/1847980417707172.
- [129] K. Alia, A. Reghioa, D. Atia, H. M. Mbuvi, Y. Moussaoui, and A. H. Jawad, "Magnetic chitosan-benzoin Schiff's base/fly ash for reactive blue 19 dye removal: Characterization and parametric optimization," *Inorg Chem Commun*, vol. 169, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2024.112988.
- [130] I. Ben Amor et al., "Enhancing oxidant and dye scavenging through MgO-based chitosan nanoparticles for potential antioxidant coatings and efficient photocatalysts," *Biomass Convers Biorefin*, 2023, doi: 10.1007/s13399-023-04923-1.
- [131] A. Kocyigit, M. Yilmaz, S. Aydogan, U. Incekara, and Y. Sahin, "The performance of chitosan layer in Au/n-Si sandwich structures as a barrier modifier," *Polym Test*, vol. 89, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106546.
- [132] M. Malek, M. Samipourgiri, A. Rashidi, and N. Majidian, "Reduction of sulfur in fuel oil using Fe₂O₃ hybrid nanoadsorbent by solvent deasphalting and optimization

- of operational parameters with CCD,” *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-52166-5.
- [133] N. Boceiri, A. Boudahri, G. Benlazaar, A. M. Lazzaz, L. Benmahdi, and L. S. Belaroui, “Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays,” *Appl Clay Sci*, vol. 246, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.107184.
- [134] G. Zhao, J. Wang, Y. Li, X. Chen, and Y. Liu, “Supplementary Materials for: Enzymes Immobilized on Superparamagnetic Fe₃O₄@Clays Nanocomposites: Preparation, Characterization, and a New Strategy for the Regeneration of Supports”.
- [135] G. Hao et al., “Physicochemical characteristics of chitosan from swimming crab (*Portunus trituberculatus*) shells prepared by subcritical water pretreatment,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-81318-0.
- [136] Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605), 428-438.
- [137] S. H. Huh, “X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers,” *Carbon N Y*, vol. 78, pp. 617–621, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.07.034.
- [138] V. Pawariya, S. De, and J. Dutta, “Synthesis and characterization of a new developed modified-chitosan Schiff base with improved antibacterial properties for the removal of Bismarck Brown R and Eosin Y dyes from wastewater,” *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 6, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.carpta.2023.100352.
- [139] A. S. Abdulhameed et al., “Organically modified montmorillonite composited with magnetic glyoxal-chitosan Schiff base for reactive blue 19 dye removal: Process optimization and adsorptive mechanism,” *Int J Biol Macromol*, vol. 256, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.128463.
- [140] L. Wu et al., “Preparation of chitosan/citral forward osmosis membrane via Schiff base reaction with enhanced anti-bacterial properties,” *Chemosphere*, vol. 345, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140411.
- [141] R. Tao et al., “Bioactive chitosan-citral Schiff base zinc complex: A pH-responsive platform for potential therapeutic applications,” *Int J Biol Macromol*, vol. 261, p. 129857, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129857.
- [142] B. S. Surendra and M. Veerabhadraswamy, “Microwave assisted synthesis of Schiff base via bioplatfrom chemical intermediate (HMF) derived from *Jatropha* deoiled seed cake catalyzed by modified Bentonite clay,” 2017. [Online]. Available: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings

- [143] A. Mirbolook, M. Alikhani, J. Sadeghi, and A. Lakzian, "Synthesis and characterization of the Schiff base Fe(II) complex as a new iron source in nutrient solution," *Rhizosphere*, vol. 25, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.rhisph.2023.100664.
- [144] M. A. Rizk, R. A. Alsaiari, A. Shahat, M. A. Alsaiari, R. F. M. Elshaarawy, and A. S. Taha, "Effective removal of arsenic from aqueous effluents via structural tailoring of iron-based MOF (MIL-88(Fe)) using ionic Schiff base," *J Mol Liq*, vol. 390, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.123086.
- [145] Anwar, N., Vagin, M., Laffir, F., Armstrong, G., Dickinson, C., & McCormac, T. (2011). Transition metal ion-substituted polyoxometalates entrapped into polypyrrole as electrochemical sensor for hydrogen peroxide. *Analyst* .
- [146] J. Cao, Y. Wu, Y. Jin, P. Yilihan, and W. Huang, "Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH₂-MCM-41," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 45, no. 3, pp. 860–868, 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.09.011.