



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين:

بوغزاله محمد هناء

مأمون صبرين

تحت عنوان:

التطورات الحديثة في استخلاص، تعديل وتطبيقات الشيتوزان

كمنتر بيولوجي لمعالجة المياه: دراسة النمذجة، الحركية والإيزوترام.

نوقشت يوم: 2023 / 06/04

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

جامعة الوادي

رئيسا

أستاذ تعليم عالي

احمادي رضا

جامعة الوادي

ممتحنا

أستاذ محاضر(أ)

محلو أحمد

جامعة الوادي

مؤطرا

أستاذ محاضر(أ)

زبيدي عمار

السنة الجامعية: 2022 / 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## المخلص:

قمنا في هذه البحث بتطوير قاعدة شيف من خلال تعديل الشيتوزان فيزيائيا بواسطة اكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) وتشبيكه كيميائيا بالإبيكلوروهيدرين (ECH) لتكوين مادة ماصة و قابلة للاسترداد (CTS- $ECH/TiO_2$ ) لإزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) من محاليلها المائية. حيث استخدمت تقنيات تحليلية مختلفة لدراسة FT-IR و XRD و SEM. تم الإستعانه بتصميم (Box - Behnken design) لتحسين حالة التحميل (تحميل  $TiO_2$  في CTS) بالإضافة إلى متغيرات عملية الامتزاز (جرعة المُمتزات، ودرجة الحموضة في المحلول، ودرجة الحرارة، ووقت الإتصال). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة إزالة CR (98.99%) يمكن تحقيقه عن طريق تحميل 50% ( $CTS-ECH/TiO_2-50$ ) تحت ظروف الامتزاز المُثلى (جرعة الامتصاص  $pH=7,0,07g$  ، درجة الحرارة  $50^\circ C$ ، وقت الاتصال 50min). تم وصف نتائج الامتزاز بشكل جيد بواسطة النماذج الحركية من الدرجة الثانية ونماذج Freundlich. تم العثور عند قدرة الامتزاز القصوى، ( $q_{max}$ ) 256.41 mg/g تؤكد نتائج هذا البحث أن CTS- $ECH/TiO_2$  هي مادة ماصة متفوقة وقابلة للاسترداد وصديقة للبيئة. ويمكن لمخرجات هذا البحث أن تفتح نافذة للتطبيقات الهامة الأخرى الممكنة مثل تثبيت مياه الصرف الحقيقية، وإزالة ملوثات المياه العضوية الأخرى وأيونات المعادن الثقيلة والاختزال من الطلب الكيميائي للأكسجين.

**الكلمات المفتاحية:** الشيتوزان، اكسيد التيتانيوم، صبغة أحمر الكونغو، آلية الامتزاز، نماذج الإيزوتارم.

## **Abstract:**

In this research work, a schiff's basechitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> composite (CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>) was developed to be a promising and recoverable adsorbent for Congo red dye (CR) removal from the aquatic environment. Parametric optimization by Box–Behnken design was made to optimize the synthesis condition (loading TiO<sub>2</sub> into the polymeric matrix of CTS) and adsorption operation parameters (adsorbent dose, solution pH, temperature, and contact time). The obtained results show that the fast CR removal (98.99%) can be achieved by loading 50% TiO<sub>2</sub> particles into the polymeric matrix of CTS (CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>-50) and at optimum adsorption operation parameters (adsorbent dosage of 0,07 g, solution of pH 7, the temperature of 50 °C, and contact time of 35 min). At these optimum conditions, the maximum adsorption capacity was found to be 256,41 mg/g. The best isotherm and kinetic models were the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic model, respectively. The output of this research confirms that CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>-50 is a superior, recoverable, and environment-friendly biohybrid nanocomposite adsorbent. The remarkable output of this research can open a window for other possible significant applications such as the tenement of real wastewater, removal of heavy metal ions, and reduction of chemical oxygen demand.

**Keywords:** Chitosan, TiO<sub>2</sub>, Congo red dye, Adsorption mechanism, Isotherm models

## شكرو عرفان

الحمد لله الذي لا يبلغ مدحه القائلون، ولا يحصي نعماءه العادون، ولا يؤدي حقه المجتهدون، والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين حبيب خلق إله العالمين أبي القاسم محمد وعلى آله الأطهار.

بعد شكرنا لله عز وجل على عونه وتيسيره لإتمام دراستنا هذه، نرى لزاما علينا أن نشكر من يستحق الشكر.

أولاً: لأستاذنا المشرف على مذكرتنا أ. عمار زيبيدي على مجهوداته المبذولة ولما أولانا والمذكرة من عناية ومتابعة.

ثانياً: نتقدم بجزيل الشكر والعرفان للدكتور احمادي رضا الذي منحنا شرف رئاسة لجنة المناقشة والدكتور محلو أحمد على قبوله مناقشة هذا البحث وإثرائه بالنصائح والإرشادات نسأل الله العلي القدير أن يجزيهما خير الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسناتهما.

ثالثاً: شكرنا وامتناننا لكل من ساهم في إعداد وإتمام هذه المذكرة من أساتذة، طلبة دكتوراه ومخبريات.

# اهداء

الحمد لله الذي يسر لي البدايات وأكمل لي النهايات ... وبلغني الغايات .

الحمد لله الذي ما تم جهد إلا بعونه ... وما ختم سعي إلا بفضله .

اهدي ثمرة جهدي إلى :

إلى النور التي أضاعت دربي "أمي الغالية " أدامها الله تاجا فوق رأسي .

وإلى سندي في هذه الحياة " أبي العزيز " حفظه الله وأطال في عمره .

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي إلى العقد المتين إخوتي وأخواتي.

إلى زوجات أخوتي وأبنائهم الغاليين على قلبي.

إلى ما كاتفتني ونحن نشق الطريق في هذا المشوار إلى رفيقة دربي "مأمون صبرين"

إلى صديقات العمر ورفيقات الروح دمتن لي شيئا جميلا لا ينتهي ولا يغيب.

إلى كل من أخذوا بيدي نحو أفاق العلم والمعرفة من المرحلة الابتدائية حتى الجامعة.

وإلى كل طالب علم سعى بعلمه، ليفيد الإسلام والمسلمين بكل ما أعطاه الله من علم ومعرفة.

وأخيرا إلى كل من ساندني وكان له دور من قريب أو بعيد في إنجاز هذه المذكرة،

سائلة المولى أن يجزي الجميع خير الجزاء في الدنيا والآخرة.

بوغزاله محمد هناء

# اهداء

الحمد لله الذي يسر البدايات وبلغنا النهايات.

أحق الناس بإهدائي اثنان:

لمن لهما الفضل الأبدي في كل ما أنا عليه الآن، لمن بهما وجدت متاعبي معسولة ووجدت

هول الخطب شيئاً مزدرى، الى بستان قلبي وجنة أرضي والديّ الحبيين.

أعمدتي التي لا تتخلف عن إسنادي، قوتي حين الضعف وحيلتي عند العجز، إلى من لا

أكتمل إلا بهما: فاطمة الزهراء، وسام.

إلى من ألمح فيهما سرا عجبيا، يكون فقدان العبارة عندهما هو أبلغ العبارة في الوصف، إلى

من ولدت معه الخؤولة أول مرة فأينعت أفئدتنا زهرا فكان له من اسمه نصيب وافر جدا:

غيث بدر الدين، إلى أنيس الروح وصغير العائلة المدلل: مرتضى.

إلى رفاق الخطوات الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة، إلى من كانوا في السنوات العجاف

سحابا ممطرا، إلى من لا تسعهم هذه المساحة ويسعهم قلبي.

إلى الأيدي التي امتدت لنا بصدق النصح وعظيم الإفادة وكثير العون: أساتذتي من المرحلة

الإبتدائية حتى الجامعة، وأخص بالذكر من كان استثنائيا في كل هذا: د. أحمد زلومة.

إلى من اخترتها فما خاب الخيار ولا عدم المشوار، إلى توأمتي في عملي وشريكتي في

اجتهادي: هناء.

مأمون صبرين

## فهرس المحتويات

العنوان	
i	الملخص
iii	شكر و عرفان
iv	اهداء
vi	فهرس المحتويات
x	قائمة الأشكال
xiii	قائمة الجداول
xiv	قائمة المختصرات
01	المقدمة العامة
<b>الفصل الأول: الدراسات السابقة</b>	
08	تمهيد
09	تلخيص الدراسات السابقة
<b>الفصل الثاني: بحث توثيقي</b>	
20	II - 1- عموميات حول الشيتوزان (Chitosan)
20	II - 1- 1- تمهيد
20	II - 1- 2- البوليمرات الطبيعية
20	II - 1- 3- نبذة تاريخية
21	II - 1- 4- الشيتين (Chitin)
21	II - 1- 5- الشيتوزان (Chitosan)
22	II - 1- 6- المصادر الطبيعية للشيتوزان
23	II - 1- 7- طرق استخلاص الشيتوزان من مخلفات القشريات البحرية
24	II - 1- 8- مراحل تحضير الشيتوزان كيميائيا
25	II - 1- 9- الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان
26	II - 1- 10- أهم تفاعلات الشيتوزان
28	II - 1- 11- مجالات استخدام الشيتوزان
29	II - 2- مفاهيم عامة حول الأصباغ
29	II - 2- 1- تمهيد
30	II - 2- 2- نبذة تاريخية
30	II - 2- 3- مفهوم الاصباغ
31	II - 2- 4- مصادر الأصباغ

32	II-2-5- تصنيف الأصباغ
33	II-2-6- استخدامات الأصباغ
34	II-2-7- مخاطر (سمية) الأصباغ
35	II-2-8- طرق معالجة المياه الملوثة بالأصباغ
36	II-3- الامتزاز
36	II-3-1- تمهيد
36	II-3-2- مفهوم الامتزاز
36	II-3-3- أنواع الامتزاز
37	II-3-4- الامتزاز من المحاليل
38	II-3-5- آلية الامتزاز
39	II-3-6- العوامل المؤثرة على الامتزاز
40	II-3-7- نماذج الإيزوترام
42	II-3-8- حركية الإمتزاز
44	II-3-9- الدراسة الترموديناميكية
<b>الفصل الثالث: الطرق الأمثلية Methods of Optimization</b>	
53	III-1- تمهيد
54	III-2- منهجية استجابة السطح (Response Surface Methodology) (RSM)
54	III-2-1- مبدأ منهجية استجابة السطح (RSM)
54	III-2-2- مراحل النمذجة باستخدام RSM
56	III-3- أنواع التصميمات
60	III-4- محاسن و مساوئ تصميم Box-behnken
60	III-5- تطبيقات منهجية سطح الإستجابة RSM
<b>الفصل الرابع: الأجهزة والطرق</b>	
63	IV-1- تمهيد
63	IV-2- المواد والطرق المستخدمة في استخلاص الشيتوزان
63	IV-2-1- المادة الخام
64	IV-2-2- المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الشيتوزان
64	IV-2-3- اختيار عامل التعديل الكيميائي
65	IV-2-4- اختيار عامل التعديل الفيزيائي
65	IV-3- استخلاص الشيتوزان
68	IV-4- تحضير المادة المازة (CTS-ECH/TiO <sub>2</sub> )

69	5-IV- دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة
69	1-5-IV- مردود الإستخلاص (Yield)
69	2-5-IV- ذوبانية الشيتوزان
70	3-5-IV- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
70	4-5-IV- مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)
71	5-5-IV- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
71	6-IV- خطوات تطبيق تقنية الامتزاز
71	1-6-IV- اختيار الصبغة
73	2-6-IV- تحديد منحنى المعايرة
73	3-6-IV- مبدأ عمل جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
74	7-IV- الامتزاز بطريقة الدفعات
75	8-IV- نمذجة باستعمال برنامج منهجية استجابة السطح ( Response Surface Methodology)
76	9-IV- تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة
77	10-IV- دراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز
77	1-10-IV- دراسة تأثير تركيز الصبغة
77	2-10-IV- دراسة تأثير درجة الحرارة
77	3-10-IV- دراسة تأثير الدالة الحامضية
78	11-IV- تعيين ايزوتارم الامتزاز
80	12-IV- دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية
80	13-IV- دراسة حركية الامتزاز
الفصل الخامس: النتائج والمناقشة	
86	V-1- تمهيد
86	V-2- تحليل نتائج تحضير الشيتوزان (Chitosan)
86	V-2-1- نتائج الاستخلاص
86	V-2-2- دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء للشيتوزان المستخلص
87	V-2-3- دراسة ذوبانية الشيتوزان المستخلص
88	V-2- خصائص CTS-ECH/TiO <sub>2</sub>
88	V-2-1- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
89	V-2-2- التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
90	V-2-3- التحليل مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)
90	V-3- تحديد الطول الموجي الأعظم والمنحى الشاهد لصبغة CR

91	4-V - النمذجة باستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM)
93	5-V - العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CR)
94	6-V - دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة أحمر الكونغو
94	6-V-1 - دراسة تأثير درجة الحرارة وزمن الإتصال
95	7-V - دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال
97	8-V - تحديد قيمة pH <sub>z</sub>
98	9-V - نمذجة نتائج امتزاز لصبغة CR بواسطة CTS-ECH/TiO <sub>2</sub>
109	الخلاصة العامة
I	الملاحق

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل
08	الشكل (1-1): رسم بياني يوضح عدد المنشورات (2012-2023) تعديلات الشيتوزان لامتماز الملوثات
10	الشكل (2-1): تمثيل تخطيطي لألية لتشكيل ( MFe3O4 / CS NPs) وامتازاه صبغة (X-3B).
11	الشكل (3-1): تمثيل تخطيطي لألية لتشكيل (MMT/Cs- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) لامتماز صبغة (MB).
12	الشكل (4-1): تمثيل تخطيطي لامتماز صبغة (RR-195) باستعمال حبيبات الشيتوزان القلوية (CP).
12	الشكل (5-1): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان-جليوكسال / TiO <sub>2</sub> النانوي المتشابك (CCG / TNC).
13	الشكل (6-1): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان - إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك (CS-ECH / AC)
14	الشكل (7-1): رسم تخطيطي لتحضير الشيتوزان - بنزيل / أكسيد الزنكالمغناطيسي (Cs-Bz / ZnO / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).
14	الشكل (8-1): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان - جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY / KN)
15	الشكل (9-1): رسم تخطيطي لإنتاج الشيتوزان الفطري مع فعالية في تثبيط نشاط النمو الفطري للفطريات المسببة للأمراض
22	الشكل (2-II): التركيب الكيميائي للشيتين و الشيتوزان
23	الشكل (2-II): أهم مصادر الشيتوزان.
23	الشكل (3-II): أهم مراحل استخلاص الشيتين والشيتوزان
27	الشكل (4-II): ألية تفاعل (CS-Glutaraldehyde/TiO <sub>2</sub> ) (Chitosan -GLA/TiO <sub>2</sub> )

33	الشكل (II-5): مخطط يوضح تصنيف الصباغ على أساس الطبيعة الأيونية
53	الشكل (III-1): فضاء التجارب
55	الشكل (III-2): سطح الاستجابة.
57	الشكل (III-3): تصميم (CCD) المقدم بواسطة (Minitab-15)
58	الشكل (III-4): الشكل الهندسي لتصميم (BBD).
58	الشكل (III-5): تصميم (BBD) لثلاث متغيرات.
59	الشكل (IV-1): صورة للجمبري (Arusteus antennatu)
64	الشكل (IV-2): الصور تمثل قشور الجمبري (a) بعد الغسل، (b) أثناء التجفيف و(c) بعد الطحن
67	الشكل (IV-3): بروتوكول تجريبي لمراحل استخلاص الشيتوزان
68	الشكل (IV-4): الخطوات المتبعة لتحضير CTS-ECH/TiO <sub>2</sub>
69	الشكل (IV-5): خطوات التوليف والهيكل المقترح ل CTS-ECH/TiO <sub>2</sub>
70	الشكل (IV-6): صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
71	الشكل (IV-7): المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
72	الشكل (IV-8): صور فوتوغرافية لمسحوق أحمر الكونغو.
74	الشكل (IV-9): صورة لجهاز الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)
74	الشكل (IV-10): حمام مائي هزاز المستعمل في عملية الامتزاز.
75	الشكل (IV-11): صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة (RSM)
78	الشكل (IV-13): صور فوتوغرافية توضح قياس شحنة النقطة صفر (pH <sub>PZC</sub> )
87	الشكل (V-1): طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للشيتوزان التجاري والمستخلص
89	الشكل (V-2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب ل CTS-ECH / TiO <sub>2</sub> قبل وبعد امتزاز صبغة CR.
89	الشكل (V-3): (A) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للمركب ل CTS-ECH / TiO <sub>2</sub> قبل الامتزاز و (B) المركب بعد امتزاز صبغة أحمر الكونغو.
90	الشكل (V-4): مطياف حيود الأشعة السينية (XRD) ل CTS-ECH /

	.TiO <sub>2</sub> -50
90	الشكل ( 5 -V ):الطول الموجي الأعظمي max <sub>λ</sub> لصبغة (CR).
91	الشكل ( 6 -IV ): المنحنى الشاهد لصبغة CR.
93	الشكل ( 7 -V ):العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CR)
94	الشكل ( 8 -V ):التأثير المتبادل بين زمن الإتصال ودرجة الحرارة على نسبة الإزالة.
95	الشكل ( 9 -V ):التأثير المتبادل بين جرعة الممتزات وزمن الإتصال على نسبة الإزالة.
96	الشكل ( 10 -V ): منحنى يبين تأثير التركيز وزمن الإتصال على الكمية الممتزة.
97	الشكل ( 11 -V ): منحنى pH <sub>PZC</sub> لـ CTS-ECH/TiO <sub>2</sub> - 50
102	الشكل ( 12- V ): التفاعلات المحتملة بين صبغة CR و CTS-ECH/TiO <sub>2</sub>

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول
37	الجدول (II-1): خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي.
56	الجدول (III-1): تصميم Dohler.
59	الجدول (III-2): تصميم (BBD) لثلاث متغيرات.
59	الجدول (III-3): مقارنة تصميم (BBD) و (CCD).
64	الجدول (IV-1): المواد والأجهزة المستعملة في تحضير الشيتوزان.
71	الجدول (IV-2): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أحمر الكونغو.
72	الجدول (IV-3): الأدوات والأجهزة المستعملة في عملية الامتزاز.
75	الجدول (IV-4): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD.
92	(الجدول V1-): تحليل التباين (ANOVA).
93	(الجدول V-2): التناسب الإحصائي.
98	الجدول (IV-3): إيزوتارم امتزاز صبغة CR على سطح 50 CTS-- ECH/TiO <sub>2</sub>
99	الجدول (V-4): مقارنة q <sub>max</sub> لصبغة CR بواسطة الممتزات المختلفة.
100	الجدول (V-5): حركية امتزاز صبغة CR.
101	الجدول (V-6): العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة CR عند درجات حرارة مختلفة.

## قائمة المختصرات

الترجمة باللغة العربية	مدلوله	الرمز
التحميل	Loading	<b>A</b>
تحليل التباين	Analysis of variance	<b>ANOVA</b>
كمية المادة المازة	Dose of adsorbant	<b>B</b>
تصميم Box Behnken	Box Behnken Design	<b>BBD</b>
ثابت تمكين متعلق بحرارة الإمتزاز (J/mol)	Temkin constant	<b>B</b>
الدالة الحمضية	pH	<b>C</b>
التركيز الابتدائي للممتز في المحلول (mol/L)	Initial Concentration	<b>C<sub>0</sub></b>
تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/L)	Equilibrium concentration	<b>C<sub>e</sub></b>
التصميم المركب المركزي	Central Composite Design	<b>CCD</b>
أحمر الكونغو	Congo Red	<b>CR</b>
شيتوزان	Chitosan	<b>CTS</b>
شيتوزان-ايبيكلوريدين/ثنائي أكسيد التيتانيوم	Chitosan-Epichlorohydrin/Titanium Dioxide	<b>CTS-ECH/TiO<sub>2</sub></b>
زمن الإتصال	Time	<b>D</b>
درجة نزع الأستيل	Deacetylation Degree	<b>DDA</b>
درجة الحرارة	Temperature	<b>E</b>
ايبوكلوردين	Epichlorohydrin	<b>ECH</b>
وظيفة الاستجابة	Response Function	<b>f<sub>B</sub></b>
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	Infra Red rays	<b>IR</b>

عدد عوامل	Number of factors	<b>K</b>
ثابت الاتزان	Equilibrium constant	<b>K<sub>d</sub></b>
ثابت فراندليتش (L/mg)	Frاندlich constant	<b>K<sub>f</sub></b>
ثابت رابط التوازن (mol/L)	Equilibrium link constant	<b>K<sub>t</sub></b>
ثابت لانغمير المتعلق بطاقة الإمتزاز (L/mg)	Langmuir Constant	<b>K<sub>L</sub></b>
كتلة المادة	Mass of matter	<b>M</b>
الكتلة النهائية	Final mass	<b>m<sub>f</sub></b>
الكتلة الابتدائية	Initial mass	<b>m<sub>i</sub></b>
النماذج الحركية من الدرجة الأولى	Pseudo First Order	<b>PFO</b>
الكمون الهيدروجيني	Hydrogen Potentiel	<b>pH</b>
النماذج الحركية من الدرجة الثانية	Pseudo Second Order	<b>PSO</b>
كمية المذاب/الماز بوحدة الوزن للمادة المازة (mg/g)	Equilibrium absorbate quantity	<b>q<sub>e</sub></b>
قدرة الامتصاص القصوى (mg/g)	Maximum absorbate quantity	<b>q<sub>m</sub></b>
قدرة الإمتزاز عند الزمن t (mg/g)	Absorbation capacity in t (min)	<b>q<sub>t</sub></b>
ثابت الغازات المثالية (KJ/mol.K)	Perfect gaz constant	<b>R</b>
معامل الانحدار	Linilarity factor	<b>R<sup>2</sup></b>
منهجية استجابة السطح	Response Surface Methodology	<b>RSM</b>
المجهر الإلكتروني الماسح	Scanning Electron Microscopy	<b>SEM</b>
زمن الاتصال (min)	Time of contact	<b>t</b>
درجة الحرارة	Temperature	<b>T</b>
الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	UV and visible rays	<b>UV-Vis</b>
حجم المحلول	Solution Volume	<b>V</b>
الاستجابة المستمرة	continuous response	<b>Y</b>

معامل بولاني	Polani factor	$\epsilon$
ثابت متعلق بطاقة الامتزاز €	Constant	<b>B</b>
التغير في الأنتالبي (KJ/mol)	Change in enthalpie	$\Delta H^\circ$
التغير في الطاقة الحرة (KJ/mol)	Change in free energy	$\Delta G^\circ$
التغير في الأنتروبي (KJ/mol)	Change in entropy	$\Delta S^\circ$

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

في العقود الأخيرة، أدت الأنشطة المحلية والزراعية والصناعية المتزايدة في جميع أنحاء العالم إلى إطلاق ملوثات مختلفة، مثل المعادن الثقيلة و الأصباغ الصناعية في البيئة المائية [1]، حيث يعد حدوث التلوث بالأصباغ الإصطناعية في البيئة من أكبر المشاكل التي يواجهها الإنسان بسبب سميتها وأثارها المسببة لأمراض الكائنات الحية [2]. وفقاً لتقرير صادر عن (Grand View Research)، كانت كمية الأصباغ المنتجة في العالم في عام 2020 تقريباً 3.3 مليون طن، ومن المتوقع أن يستمر الإنتاج في الزيادة مع تزايد الطلب على الأصباغ في مختلف الصناعات [3]. يمكن تقسيم الأصباغ إلى ثلاث فئات وفقاً لبنيتها الأساسية: أنيونية (أصباغ حمضية) ؛ كاتيونية (أصباغ قاعدية) ؛ وغير الأيونية (الأصباغ المشتتة) [4]. تعتبر الأصباغ العضوية الأنيونية، مثل أحمر الكونغو (CR)، أكثر سمية للإنسان والكائنات الحية الأخرى من تلك الكاتيونية [5]. يعتبر تصريف الأصباغ الاصطناعية دون معالجة في الماء أحد أكثر المشاكل البيئية أهمية بسبب مخاطره على الحياة المائية وصحة الإنسان [6]. لذلك من الضروري إزالة هذه الأصباغ قبل إطلاقها في البيئة. تم تطبيق العديد من طرق العلاج لإزالة هذه الأصباغ قبل تصريفها في الماء مثل الامتزاز [7]، والحفز الضوئي [8]، والأكسدة [9]، والتخثر [10]. بعض هذه الأساليب لها قيود مثل أنها أقل كفاءة، وارتفاع تكلفة العمل، وتوليد مواد ضارة وتستغرق زمناً أطول [11]. من بين طرق التنقية هذه، يعد الامتزاز طريقة رئيسية لمعالجة مياه الصرف الصحي لإزالة الأصباغ نظراً لبساطته في التصميم، وعدم توليد مواد سامة، وانخفاض التكلفة والكفاءة العالية [12].

الشيتوزان (CTS) عبارة عن بوليمر حيوي خطي يتكون وحدات أسيتيل د-جلوكوزامين (-acetyl D-glucosamine) [13]. يعتبر ثاني أكثر بوليمر وفرة في الطبيعة والذي ينتج بشكل رئيسي من الكائنات البحرية مثل الجمبري وسرطان البحر [14]. و يملك خصائص مهمة مثل عدم السمية، والتحلل البيولوجي، ومضادات الميكروبات، والتوافق الحيوي [15]. يحتوي الشيتوزان على مواقع امتصاص نشطة مثل المجموعات الوظيفية الأمينية (-NH<sub>2</sub>) والهيدروكسيل (-OH) والتي تعتبر مواقع امتزاز نشطة في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي [16]. ومع ذلك، فإن استخدام (CTS) كمادة حيوية ماصة في طريقة الامتزاز لإزالة الأصباغ محدود بسبب قابلية الذوبان العالية في الأحماض العضوية المختلفة، والقوة الميكانيكية المنخفضة، والاستقرار الكيميائي الضعيف في البيئة الحمضية، ومنخفضة المساحة [17]. و من أكثر الطرق فعالية للتغلب على هذه القيود وتعزيز الخصائص الفيزيوكيميائية

للبوليمر الحيوي (CTS) هو التعديل الكيميائي عن طريق تفاعل التشابك و / أو التعديل الفيزيائي بإضافة مواد فعالة [18]. بشكل عام، بشكل عام، تم استخدام العديد من عوامل الارتباط المتشابك مثل الجلوتارالدهيد، والجليوكسال، والإبيكلوروهيدرين (ECH) بشكل شائع لإعداد الشيتوزان المتصالب [19]. لذلك، كان الإبيكلوروهيدرين (ECH) كعامل ربط أحادي الوظيفة بديلاً ناجحاً [20].

في السنوات الأخيرة، تم استخدام المواد الحيوية المركبة ل CTS-TiO<sub>2</sub> على نطاق واسع كأداء واعد متعدد الوظائف في العديد من التطبيقات مثل معالجة مياه الصرف الصحي [21] وتغليف المواد الغذائية [22] والمستشعر الحيوي [23] ومضادات الميكروبات [24]. يحتوي ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) على العديد من الخصائص المفضلة مثل مساحة السطح العالية، والتكلفة المنخفضة نسبياً، والاستقرار الكيميائي العالي في الوسط الحمضي والقلوي، وعدم السمية وكذلك عدم الذوبان في الماء [25].

وبالتالي، فإن الهدف من هذه الدراسة هو إعداد بوليمر حيوي مركب هجين من مركبات Epichlorohydrin / TiO<sub>2</sub> المتشابكة (CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>) باعتباره مادة ماصة حيوية هجينة لإزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) كنموذج، وللخروج عن الدراسة الكلاسيكية ومواكبة الأبحاث الحالية تم الاعتماد على النمذجة الإحصائية بالإستعانه بتصميم (Box - Behnken - BBD) بإستعمال منهجية استجابة السطح (RSM). وتم فحص وتحسين المعلمات الرئيسية للامتصاص مثل جرعة الممتزات، ودرجة حموضة، ودرجة حرارة، ووقت الإتصال. كما تم تطبيق نماذج متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich و Temkin و Dubinin-Radushkevich (D-R) لتقييم توازن الامتزاز. مع إجراء الدراسة الحركية أيضاً باستخدام نماذج الدرجة الأولى، والثانية. علاوة على ذلك، تم أيضاً تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية من خلال معادلة Van't Hoff. أخيراً، تمت مناقشة آلية الامتزاز لصبغة (CR) على سطح CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقاً، اعتمدنا خطة عمل قسمت الى جزئين نظري وتطبيقي تسبقهما مقدمة عامة وتليهما خلاصة تتضمن بعض التوصيات.

## الجزء النظري:

**الفصل الأول:** الدراسات السابقة، والتي تناولنا فيها بالتفصيل أهم الدراسات لعشر سنوات الأخيرة الخاصة بإستخلاص وطرائق تعديل الشيتوزان وتطبيقاته لإزالة للملوثات.

**الفصل الثاني:** بحث توثيقي، حيث تناولنا فيه عموميات حول كل من الشيتوزان والملوثات العضوية (الاصباغ). وكذا نماذج وألية الامتزاز.

**الفصل الثالث:** الطرق الأمثلية في النمذجة الإحصائية باستعمال منهجية سطح استجابة السطح (RSM).

## الجزء التطبيقي:

**الفصل الرابع:** يحتوي الطرق والأجهزة المستعملة في استخلاص الشيتوزان وتحضير المادة المازة وكذا آلية الإمتزاز.

**الفصل الخامس:** النتائج والمناقشة عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل اليها حيث قمنا بتحليلها ومناقشتها وكذا مقارنتها بدراسات ذات علاقة.

## مراجع المقدمة:

- [1] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, "A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity," *Water research*, vol. 91, pp. 156-173, 2016.
- [2] M. B. Shakoor, N. K. Niazi, I. Bibi, M. M. Rahman, R. Naidu, Z. Dong, *et al.*, "Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan," *International journal of environmental research and public health*, vol. 12, pp. 12371-12390, 2015.
- [3] S. Santaefemia, J. Abalde, and E. Torres, "Efficient removal of dyes from seawater using as biosorbent the dead and living biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*: Equilibrium and kinetics studies," *Journal of Applied Phycology*, vol. 33, pp. 3071-3090, 2021.
- [4] B. O. Unal, Z. Bilici, N. Ugur, Z. Isik, E. Harputlu, N. Dizge, *et al.*, "Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, p. 100897, 2019.
- [5] K. L. Yu, X. J. Lee, H. C. Ong, W.-H. Chen, J.-S. Chang, C.-S. Lin, *et al.*, "Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling," *Environmental pollution*, vol. 272, p. 11, 2021.
- [6] H. Wang, Y. Zhong, H. Yu, P. Aprea, and S. Hao, "High-efficiency adsorption for acid dyes over  $CeO_2 \cdot xH_2O$  synthesized by a facile method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 776, pp. 96-104, 2019.
- [7] Z. Zaheer, A.-A. Aisha, and E. S. Aazam, "Adsorption of methyl red on biogenic Ag Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 283, pp. 287-298, 2019.
- [8] K. Ghosh, K. Harms, A. Franconetti, A. Frontera, and S. Chattopadhyay, "A triple alkoxo bridged dinuclear cobalt (III) complex mimicking phosphatase and showing ability to degrade organic dye contaminants by photocatalysis," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 883, pp. 52-64, 2019.
- [9] P. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes," *Chemosphere*, vol. 197, pp. 210-227, 2018.

- 
- [10] N. d. C. L. Beluci, G. A. P. Mateus, C. S. Miyashiro, N. C. Homem, R. G. Gomes, M. R. Fagundes-Klen, *et al.*, "Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO<sub>2</sub>-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye," *Science of the Total Environment*, vol. 664, pp. 222-229, 2019.
- [11] P. B. Santos, J. J. Santos, C. C. Correa, P. Corio, and G. F. Andrade, "Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: A vibrational and electronic study," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, pp. 159-165, 2019.
- [12] A. S. Abdulhameed, A. Mohammad, and A. H. Jawad, "Modeling and mechanism of reactive orange 16 dye adsorption by chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: application of response surface methodology," *Desalination and Water Treatment*, vol. 164, pp. 346-360, 2019.
- [13] A. H. Jawad, M. Nawi, M. H. Mohamed, and L. D. Wilson, "Oxidation of chitosan in solution by photocatalysis and product characterization," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 25, pp. 828-835, 2017.
- [14] J. Wu, X. Cheng, and G. Yang, "Preparation of nanochitin-contained magnetic chitosan microfibers via continuous injection gelation method for removal of Ni (II) ion from aqueous solution," *International journal of biological macromolecules*, vol. 125, pp. 404-413, 2019.
- [15] S. Naskar, S. Sharma, and K. Kuotsu, "Chitosan-based nanoparticles: An overview of biomedical applications and its preparation," *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 49, pp. 66-81, 2019.
- [16] A. H. Jawad and M. Nawi, "Characterizations of the photocatalytically-oxidized cross-linked chitosan-glutaraldehyde and its application as a sub-layer in the TiO<sub>2</sub>/CS-GLA bilayer photocatalyst system," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 20, pp. 817-829, 2012.
- [17] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, *et al.*, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydrate polymers*, vol. 113, pp. 115-130, 2014.
- [18] A. S. Abdulhameed, A.-T. Mohammad, and A. H. Jawad, "Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan

- 
- tripolyphosphate/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye," *Journal of Cleaner Production*, vol. 232, pp. 43-56, 2019.
- [19] M. Bilal, Z. Jing, Y. Zhao, and H. M. Iqbal, "Immobilization of fungal laccase on glutaraldehyde cross-linked chitosan beads and its bio-catalytic potential to degrade bisphenol A," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 19, p. 101174, 2019.
- [20] Y. Gutha, Y. Zhang, W. Zhang, and X. Jiao, "Magnetic-epichlorohydrin crosslinked chitosan schiff's base (m-ECCSB) as a novel adsorbent for the removal of Cu (II) ions from aqueous environment," *International journal of biological macromolecules*, vol. 97, pp. 85-98, 2017.
- [21] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.
- [22] U. Siripatrawan and P. Kaewklin, "Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging," *Food Hydrocolloids*, vol. 84, pp. 125-134, 2018.
- [23] H.-F. Cui, W.-W. Wu, M.-M. Li, X. Song, Y. Lv, and T.-T. Zhang, "A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 99, pp. 223-229, 2018.
- [24] L. Qu, G. Chen, S. Dong, Y. Huo, Z. Yin, S. Li, *et al.*, "Improved mechanical and antimicrobial properties of zein/chitosan films by adding highly dispersed nano-TiO<sub>2</sub>," *Industrial Crops and Products*, vol. 130, pp. 4, 458-50, 2019.
- [25] A. H. Jawad and M. Nawi, "Oxidation of crosslinked chitosan-epichlorohydrine film and its application with TiO<sub>2</sub> for phenol removal," *Carbohydrate polymers*, vol. 90, pp. 87-94, 2012.

**الفصل الأول:**

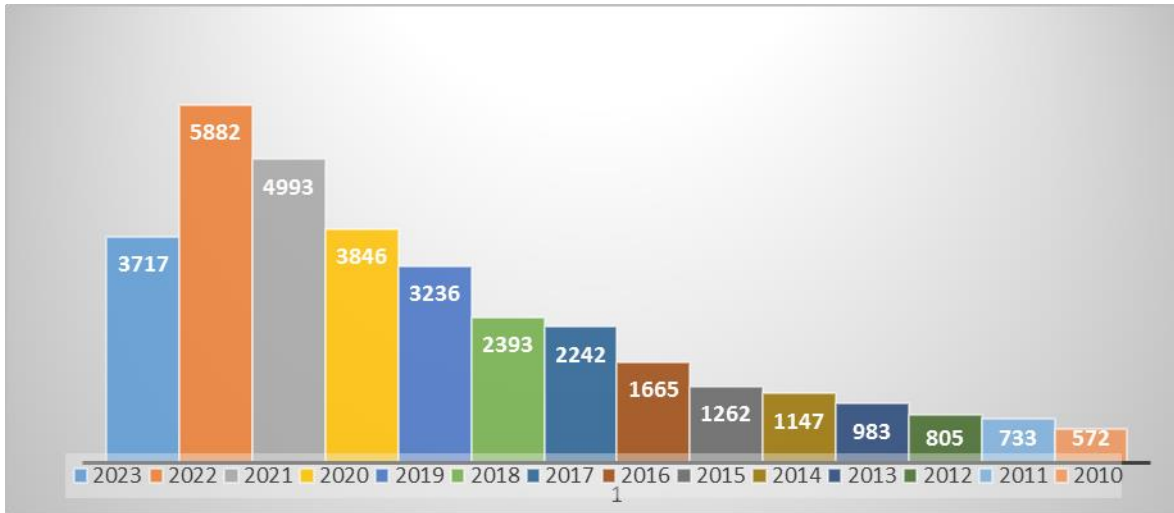
**الدراسات السابقة**

تمهيد:

في العقود الأخيرة، أدت الأنشطة المحلية والزراعية والصناعية المتزايدة في جميع أنحاء العالم إلى إطلاق ملوثات مختلفة، مثل المعادن الثقيلة السامة والأنيونات غير العضوية والمواد العضوية والملوثات الدقيقة والمغذيات في البيئة المائية. تعد إزالة هذه الأنواع الواسعة من الملوثات من أجل جودة أفضل للمياه لمختلف الأنشطة قضية ناشئة وهناك حاجة إلى تقنية معالجة قوية وصديقة للبيئة لهذا الغرض [1].

تم استخدام العديد من المواد الماصة الطبيعية بما في ذلك الطين والسليولوز ومنتجات النفايات الحيوانية كالشيتوزان بسبب وفرتها وقلة النفقات لمعالجة مياه الصرف بشكل فعال واقتصادي [2].

اكتسب الشيتوزان اهتمام العلماء ليس فقط بسبب خصائصه المختلفة ولكن أيضًا بسبب تطبيقاته الفريدة في مختلف المجالات مثل الصناعات الطبية الحيوية، في الصناعات الغذائية لتحضيرات الأغذية، كعامل مهدئ، ربط، تكثيف، وبلورة في مصانع كيميائية لمعالجة مياه الصرف الصحي. الشيتوزان عبارة عن بوليمر كاتيوني يظهر كفاءة عالية مع معظم الأصباغ خاصة الأصباغ الأيونية [3]. حيث لاحظنا تزايد كبير لعدد المنشورات المتعلقة خاصة لعملية إزالة الأصباغ اللونية باستعمال الشيتوزان المُحسن كيميائياً وفيزيائياً، حيث تم تسجيل وفقاً لمحرك البحث (Science Direct) ما يقارب (33476) ما بين (2010-2023) [4].



الشكل (I-1): رسم بياني يوضح عدد المنشورات (2012-2023) تعديلات الشيتوزان لامتراز الملوثات

(Chitosan modifications for adsorption application) وفقاً لمحرك البحث

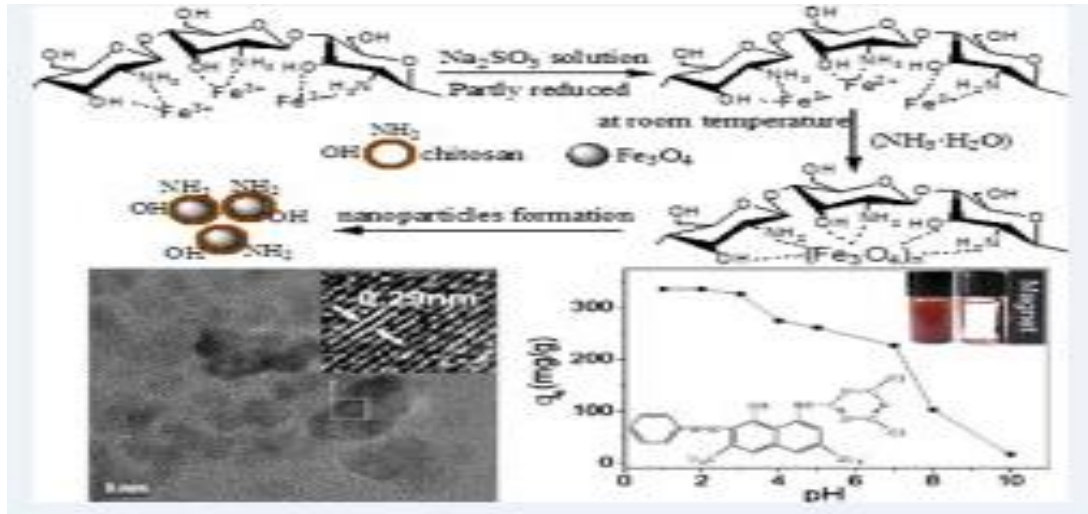
[4](Science Direct).

1-1- تلخيص الدراسات السابقة:

استخلاص الشيتوزان من النفايات:

- ركزت دراسة نشرت في سنة 2010، على استخلاص الشيتوزان من قشريات بحرية مختلفة من البحر الأسود للخليج البلغاري وهي قشرة السلطعون (CH-Cr) وقشرة الجمبري (CH-Ss) ،التي تمت عملية نزع الأستيل من الشيتينين بواسطة طريقة التسخين الحراري التقليدية تحت ظروف مختلفة، وعن طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، أظهرت جميع المجموعات الوظيفية للشيتوزان المستخلص [5].
- أظهرت دراسة سنة 2011، أنه تم استخراج الشيتوزان من أصداف ميتابيناياوس ستيبينجي (*Metapenaeus stebbingi*) أو ما يعرف بالجمبري، وتم تحديد الخصائص الفيزيو- كيميائية للشيتوزان المستخرج (محتويات الرطوبة، الوزن الجزيئي، قدرات ربط الماء والدهون، اللزوجة الظاهرة و درجة الأستيل...) التي تم قياسها باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومجهر المسح الإلكتروني (SEM / EDX)، حيث أظهرت النتائج أن طريقة الاستخلاص نجحت في الحصول على % 17.48 من الشيتوزان من الوزن الجاف للصدفة، و كمية من الوزن الجزيئي أقل، لزوجة أعلى و درجة الأستيل (Deacetylation degree) (DD%) أعلى (% 92.19) مقارنة مع الشيتوزان التجاري [6].
- تم استخلاص الشيتينين كيميائياً من قشرة الروبيان المصري في سنة 2012، وأظهرت أن الشيتينين المتحصل عليه يتحول الى شيتوزان أكثر قابلية للذوبان، تمت دراسة الخصائص المميزة الناتج بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) و الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ )، الذي تم دمجهما مع التربة بمعدل 1-10 mg/Kg ، من أجل فحص تأثير المعالجات على نمو الطماطم بالمقارنة مع النباتات غير المعالجة، وأظهرت النتائج أن الشيتوزان كان له فعالية أكبر من الشيتينين بالتحكم بالجرعة في التأثير على الوزن الجاف لأنظمة الفروع والجذور [7].
- وسجلت دراسة قام بها الباحثون سنة 2012، أن أداء الشيتوزان في امتزاز (II) Pb في محاليلها المائية كان أكثر من 85-95%، والتي كشفت عن قدرة امتزاز قصوى تبلغ 1.755g/Kg [8].

- كما درس الباحثون سنة 2013، فعالية استخدام الشيتوزان في إزالة صبغتي الحمض الأحمر 18 (acid red 18) و أزرق 2 (FD&C blue no. 2) من محاليلها المائية، حيث أجريت تجارب امتزاز الدفعات في درجات حرارة مختلفة، تم التحقق من التفاعلات المحتملة بين جزيئات الشيتوزان والأصبغ من خلال (FT-IR)، والمسح التفاضلي لقياس السرعات الحرارية (DSC) ومعايير اللون، وكانت ساعات الامتزاز التجريبية القصوى للصبغتين 194.6mg/g و mg/g 154.8 على التوالي، حافظت أغشية الشيتوزان على هيكلها وتم فصلها بسهولة عن الطور السائل بعد عملية الامتزاز [9].
- كما بينت دراسة سنة 2014، تم فيها تحضير الجسيمات النانوية المغناطيسية انطلاقاً من الشيتوزان بتدخل  $Fe_3O_4$  لتشكيل (MFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / CS NPs)، و تطبيقها للإزالة السريعة والمستمرة لمخلفات المياه السائلة باستخدام صبغة (brilliant red X-3B) كمادة ملوثة نموذجية من محاليلها المائية حيث كانت إزالتها كاملة تقريباً بسعة امتزاز تبلغ 8.476 mg/g [10].



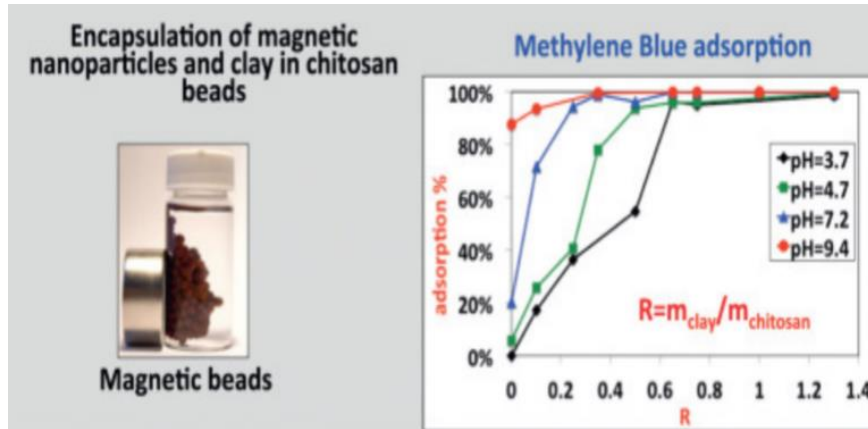
الشكل (I-2): تمثيل تخطيطي لآلية تشكيل (MFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / CS NPs) وامتزازه

صبغة (X-3B) [10].

- تركز دراسة أجريت سنة 2015، على استخدام الشيتوزان مع طين البنتونايت (CCs/Bt) بتشابك مع (Glutaraldehyde) كمادة مازة فعالة لإزالة azo dye و بالتحديد صبغة (Amido)

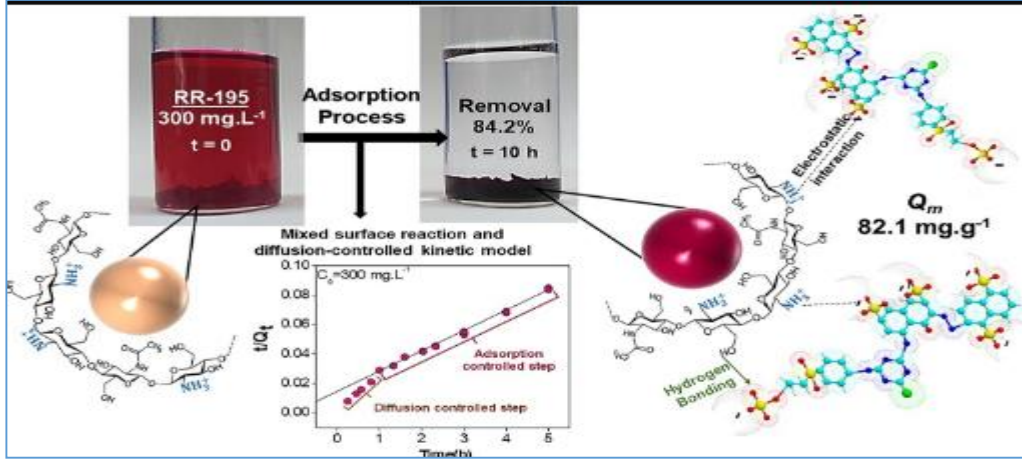
Black (10B) و تم الحصول على سعة امتزاز قصوى تبلغ 323.6 mg/g عند K293 و pH=2 [11].

- في عمل نشر سنة 2016، تم تحضير حبيبات (CEB) إنطلاقاً من الشيتوزان المُتشابكة بإستعمال Epichlorohydrin (ECH) ودراستها لإزالة صبغة (RR4) للحصول على نسبة إزالة تقدر بـ 63.70% لسعة امتزاز أعظمي 3.185 mg/g وذلك عند الشروط المثلى للإزالة (pH = 4.0، جرعة الممتزات 1 g/l ووقت التلامس 80 min) [12].
- وفي دراسة أجريت سنة 2017، تم تحضير مركب من جسيمات نانوية مغناطيسية وطين (montmorillonite) مغلف بحبيبات الشيتوزان للحصول على (MMT/Cs-  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) واستخدامها كمتص لإزالة الصبغة الكاتيونية أزرق الميثيلين (MB) من المحاليل المائية في مجال pH كبير بطريقة الامتزاز الدفعات، حيث تم الحصول على أعلى نسبة إزالة (50%) عند الشروط (pH= 9.9، و زمن تلامس 13 min) بسعة امتزاز أعظمية 82 mg/g [13].



الشكل (I-3): تمثيل تخطيطي لآلية تشكيل (MMT/Cs-  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) لامتزاز صبغة (MB) [13].

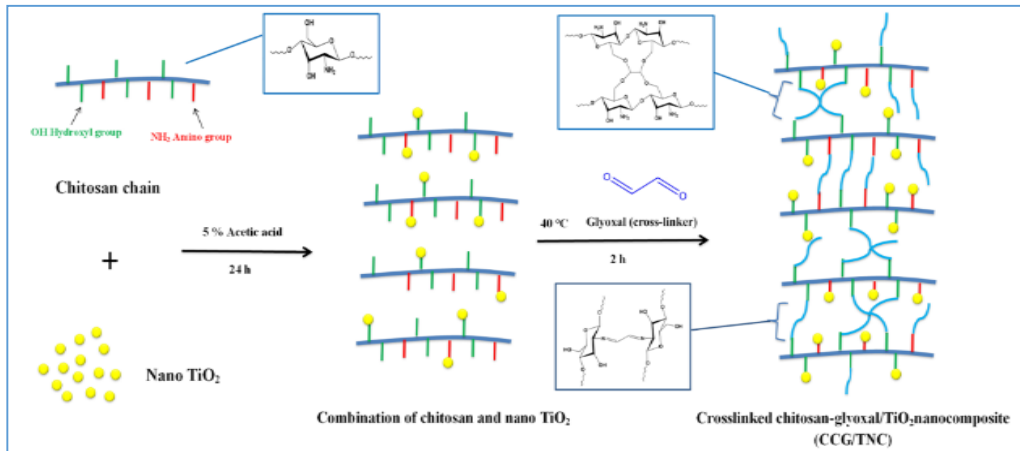
- كما بينت الدراسات البحثية سنة 2018، تم فيها تصنيع جزيئات الشيتوزان عن طريق الترابط القلوي (CP) لإزالة صبغة أزرق (RR-195)، حيث كانت نسبة الإزالة 2.84% وذلك عند الشروط المثلى عند (pH = 4.0، درجة حرارة 318 K ووقت التلامس 10h)، ليتم الحصول على سعة قصوى للامتزاز تقدر بـ 82.1 mg/g [14].



الشكل (I-4): تمثيل تخطيطي لامتزاز صبغة (RR-195) باستعمال حبيبات الشيتوزان

القلوية (CP) [14] .

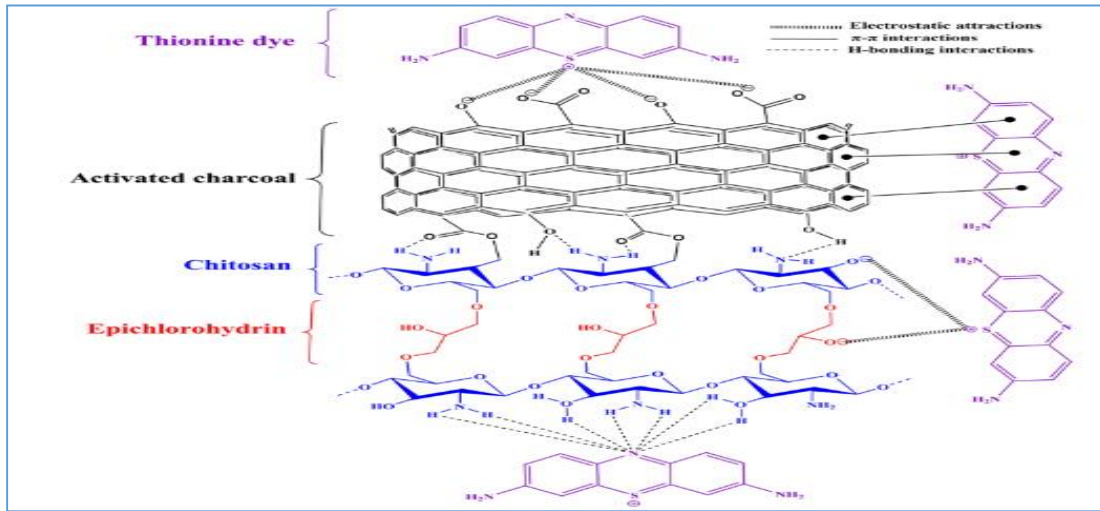
- كما ركزت دراسة سنة 2019، تم فيها تصنيع مركب شيتوزان - جليوكسال /  $TiO_2$  المتشابكة (CCG / TNC)، عن طريق تحميل نسب مختلفة (0-50%) من جزيئات  $TiO_2$  النانوية في مصفوفة بوليمرية من الشيتوزان-جليوكسال المتشابك ليُكون مُمتصًا واعدًا لصبغة المثل البرتقالي (MO)، بتطبيق تصميم Box - Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة. وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 75.9% عند الشروط (CCG / TNC-50،  $pH=4, 9.0$  g/50mL،  $T= 40^\circ C$ ) للحصول على سعة امتزاز أعظمي يقدر [15] 1.461 mg/g .



الشكل (I-5): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان-جليوكسال /  $TiO_2$  النانوي المتشابك (CCG / TNC)

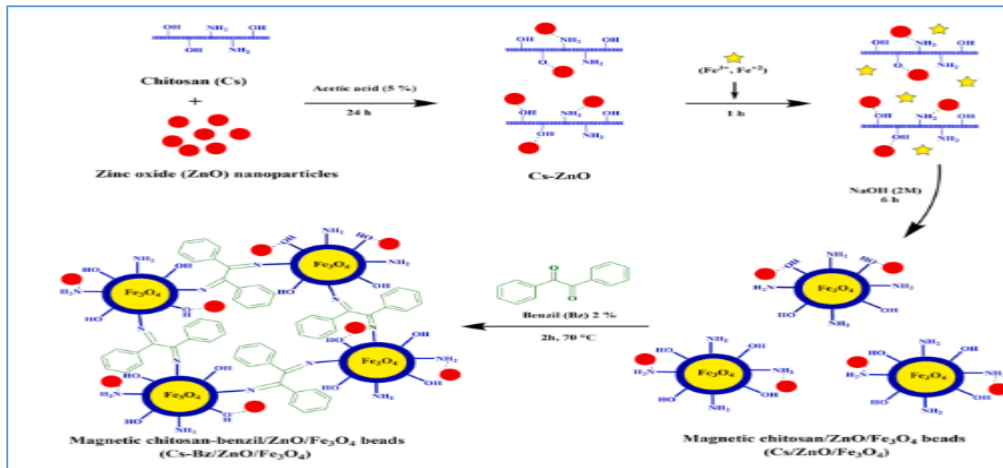
[15] TNC) .

- بينت الأوراق البحثية لسنة 2020، تم فيها دمج الشيتوزان (CS) مع الفحم المنشط (AC)، متبوعاً بتفاعل التشابك مع Epichlorohydrin (ECH) لتشكيل مركب (CS-ECH / AC) من أجل إزالة صبغة كاتونية من نوع Thionine (TH) من محاليلها المائية وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 75.9% عند الشروط (T= 303K، pH=7،g/100mL18) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 9.60 mg/g [16]



الشكل (I-6): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان- إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك (CS-ECH / AC) [16].

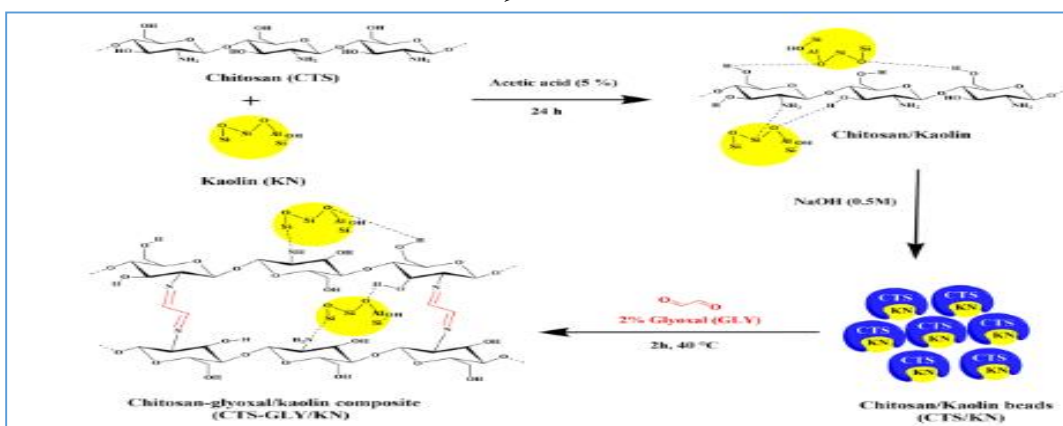
- صممت دراسة 2021، على تطوير مادة الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك / مركب  $Fe_3O_4$  النانوي للحصول على قاعدة مغناطيسية جديدة لشفيف (Cs-Bz / ZnO /  $Fe_3O_4$ ) لتكون مادة ماصة لصبغة (RBBR) عن طريق تحميل نسب مختلفة (0-50%) من جزيئات ZnO النانوية في مصفوفة بوليمرية من الشيتوزان-بنزيل المتشابك لتكون مادة ماصة لصبغة (RBBR) بتطبيق تصميم (BBD) Box – Behnken في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة. وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 8.98% عند الشروط (T= 60°C، pH=4، t=10min، 0.04 g، Cs-Bz / ZnO /  $Fe_3O_4$ -25%) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 5.620 mg/g [17].



الشكل (I-7): رسم تخطيطي لتحضير الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك المغناطيسي

. [17] (Cs-Bz / ZnO / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

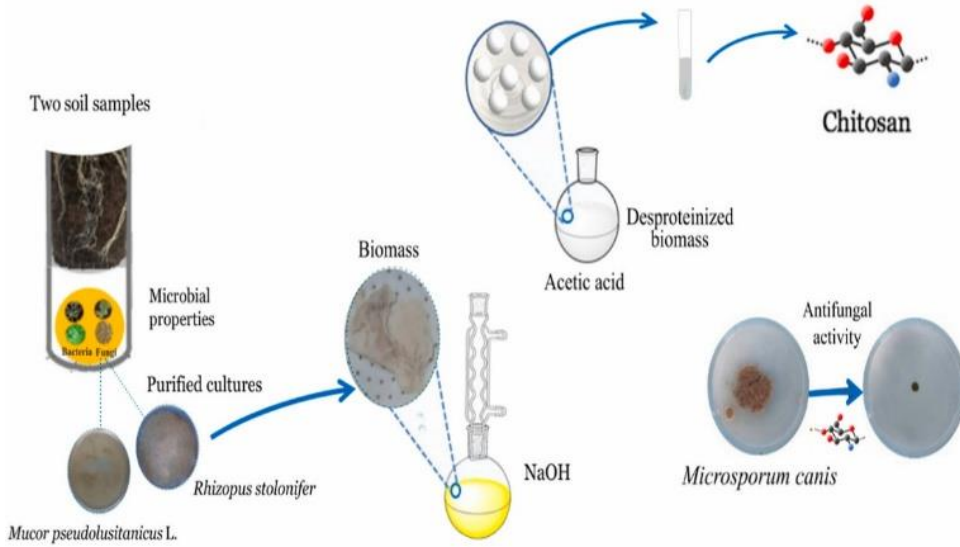
- في سنة 2022، تم استخدام طين الكاولين (KN) كمواد مازة بتعديل الشيتوزان-جليوكسال المتشابك كمشترك مركب الشيتوزان القائم على شيف و تم الحصول على (CTS-GLY / KN) ليكون بوليمراً حيويًا واعدًا يمكن استخدامه لإزالة صبغة أنيونية صناعية (Remazol Brilliant Blue R)، بتطبيق تصميم (BBD) Box – Behnken في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة، حيث تم الحصول على نسبة إزالة تقدر 8.81 % عند الشروط (pH=4 ، t=30min ، g0.6) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 1.447mg/g حيث يمكن تحضير هذا النوع من المميزات بسهولة وإعادة تدويرها بشكل فعال [18].



الشكل (I-8): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان- جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY / KN)

. [18]

- في سنة 2023، تم الإبلاغ لأول مرة عن إنتاج الشيتوزان من الكتلة الحيوية لأنواع مختلفة من الفطريات المعزولة من التربة (*M. pseudolusitanicus* L)، وتم رصد إشارات الشيتوزان بواسطة ATR-FTIR و  $^{13}\text{C}$  SSNMR. ، حيث أظهرت درجات عالية من إزالة الأسيتيل (DD%)، تراوحت من 68.8% إلى 88.5%. كما أشارت هذه الدراسة إلى إمكانات التنشيط العالية للشيتوزان المُستخلص على نمو الفطريات الجلدية المسببة للأمراض البشرية بنسبة تصل إلى 62.81% [19].



الشكل (I- 9): رسم تخطيطي لإنتاج الشيتوزان الفطري مع فعاليته في تنشيط نشاط النمو الفطري للفطريات المسببة للأمراض [19].

المراجع الأجنبية:

- [1] Hokkanen, S., et al. "A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity." *Water research*, vol. 91, pp. 156-173, 2016.
- [2] Vanamudan, A., K. Bandwala, and P. Pamidimukkala, Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinyl pyrrolidone)/montmorillonite composite. *International journal of biological macromolecules*, vol. 69, pp. 506-513, 2014.
- [3] Calagui, M.J.C., et al., Adsorption of indium (III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 277, pp. 120-126, 2014.
- [4] <https://www.sciencedirect.com/> (Mai 22<sup>nd</sup> 2023)
- [5] Zvezdova, D. "Synthesis and characterization of chitosan from marine sources in Black Sea." *Annual Proceedings, "Angel Kanchev" University of Ruse*, vol. 49, pp65-69, 2010.
- [6] Kucukgulmez, A., et al. "Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells." *Food Chemistry*, vol. 126, pp. 1144-1148, 2011.
- [7] Radwan, M. A., et al. "Extraction, characterization, and nematicidal activity of chitin and chitosan derived from shrimp shell wastes." *Biology and Fertility of Soils*, vol. 48, pp. 463-468, 2012.
- [8] Dongre, R., Thakur, M., Ghugal, D., & Meshram, J. Bromine pretreated chitosan for adsorption of lead (II) from water. *Bulletin of Materials Science*, vol. 35, pp. 875-884, 2012.
- [9] Dotto, G. L., et al. "Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption." *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 8-16, 2013.

- [10] Cao, C., et al., In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. *Powder Technology*, vol. 260, pp. 90-97, 2014.
- [11] Liu, Q., et al., Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International journal of biological macromolecules*, vol. 72, pp. 1129-1135, 2015.
- [12] Jawad, A.H., N.S.A. Mubarak, and W. Nawawi. Optimization of sorption parameters for color removal of textile dye by cross-linked chitosan beads using box-Behnken design. in *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences, 2016.
- [13] Bée, A., et al., Magnetic chitosan/clay beads: A magnetic adsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 421, pp. 59-64, 2017.
- [14] Pérez-Calderón, J., M.V. Santos, and N. Zaritzky, Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 6(5), pp. 6749-6760, 2018.
- [15] Mohammad, A.-T., A.S. Abdulhameed, and A.H. Jawad, Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies. *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.
- [16] Jawad, A.H., A.S. Abdulhameed, and M.S. Mastuli, Mesoporous crosslinked chitosan-activated charcoal composite for the removal of thionine cationic dye: comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28(3), pp. 1095-1105, 2020.
- [17] Reghioua, A., et al., Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and textile dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9(3), pp. 105-166, 2021.
- [18] Jawad, A.H., et al., Cross-linked chitosan-glyoxal/kaolin clay composite: parametric optimization for color removal and COD reduction of remazol

brilliant blue R dye. Journal of Polymers and the Environment, vol. 30(1), pp164-178, 2022.

[19] Almeida, R. R., et al. "Production and physicochemical properties of fungal chitosans with efficacy to inhibit mycelial growth activity of pathogenic fungi." Carbohydrate Research, vol. 525, pp. 108-762, 2023.

**الفصل الثاني**

**بحث توثيقي**

## II - 1 - عموميات حول الشيتوزان (Chitosan)

### II - 1 - 1 - تمهيد

إنطلاقاً من النظرة العامة للعديد من الدراسات ( حوالي ثلاثين دراسة ) أجمعت اغلبها ان الشيتوزان هو ثاني أكثر البوليمرات الحيوية الطبيعية انتشاراً بعد السليلوز على وجه الأرض [1]. يتم توزيعه على نطاق واسع في الطبيعة ويمكن العثور عليه في كائنات مختلفة مثل الفطريات والحشرات والقشريات ومفصليات الأرجل الأخرى. يلعب الشيتين دوراً مهماً في توفير الدعم الهيكلي والحماية لهذه الكائنات الحية. في الآونة الأخيرة، أدى التركيز على التكنولوجيا الصديقة للبيئة إلى تحفيز الاهتمام بالبوليمرات الحيوية والبوليمرات الحيوية، نظراً لوظائفها وقابليتها للتحلل الحيوي أكثر من نظيرتها من البوليمرات الاصطناعية. حظيت البوليمرات الحيوية باهتمام متزايد بسبب خصائصها الفيزيائية والبيولوجية البارزة [2،3].

### II - 1 - 2 - البوليمرات الطبيعية

تعتبر البوليمرات الطبيعية لبنات البناء الجديدة لأنها وفيرة و غير مكلفة و قابلة للتحلل و متاحة محليا اذ تتميز البوليمرات باحتوائها على مكونات مفيدة [4]. تتكون البوليمرات الطبيعية من خلال وحدات أكثر تعقيدا من البوليمرات الصناعية مثل السكريات والاحماض الامينية وغيرها. فهي ذات تركيب معقد نوعا ما و غالبا ما تحتوي على مجاميع فعالة عديدة و تكون مصادر عضوية إما نباتية أو حيوانية مثل السليلوز، النشاء، الصمغ، المطاط الطبيعي ، القطن، البروتينات، الأحماض و الشعر و غيرها أو المصادر اللاعضوية مثل الشيتين و الشيتوزان [5]. كان الشيتوزان هو الإصدار الأفضل بحثاً من البوليمر الحيوي نظراً لقابلية ذوبانه الجاهزة في الأحماض المخففة مما يجعل الشيتوزان أكثر سهولة للاستخدام والتفاعلات الكيميائية [6].

### II - 1 - 3 - نبذة تاريخية

تم اكتشاف الشيتين (Chitin) في عام 1799 من قبل العالم الإنجليزي هاشيت (Hatchett) والذي قدم تقريراً عن مادة مقاومة للمواد الكيميائية، ولكن لأنه لم يتابع تحقيقاته فقد نسب اكتشاف الشيتين الى العالم الفرنسي هنري براكونو (Henri Braconnot)، حيث في سنة 1811 عزل مادة ليفية من نوع

معين من الفطريات أطلق عليه اسم الفطر، ولاحظ عدم قابلية هذه المادة للذوبان في المحاليل المائية الحمضية، وفي سنة 1823 ومن خلال دراسة تم العثور على نفس المادة في بعض الحشرات وسميت فيما بعد بالشيتين وهي مشتقة من كلمة (Kitos) باليونانية وتعني غطاء. وفي سنة 1859 قام العالم الألماني أوغست فيلهلم هوفمان ( August Wilhelm Hofmann ) بتفاعل الشيتين في محلول قلوي قوي وحصل على الشيتوزان لأول مرة ، واكتشف هوفمان أن الشيتوزان يمتلك خصائص مميزة مثل القدرة على الذوبان في الأحماض العضوية وتشكيل أفلام قابلة للتحلل وتكوين هلام في الوسط الحمضي[7]. ومن ثمتوالت الأبحاث والدراسات وتم اكتشاف خصائصه وتطبيقاته الواسعة. يُعزى للاستاذ الياباني يوشيوكا إيشيموري (Yoshio Ichimura) في عام 1974، إحداث طفرة في استخدام الشيتوزان، حيث قام بتطوير طريقة تحضير جديدة تسمح بالحصول على شيتوزان نقي وذو خصائص محددة[8]. منذ ذلك الحين، استمرت الأبحاث والتطوير في مجال الشيتوزان، وتم اكتشاف وتوثيق العديد من الخصائص الفريدة للشيتوزان وتطبيقاته المتنوعة.

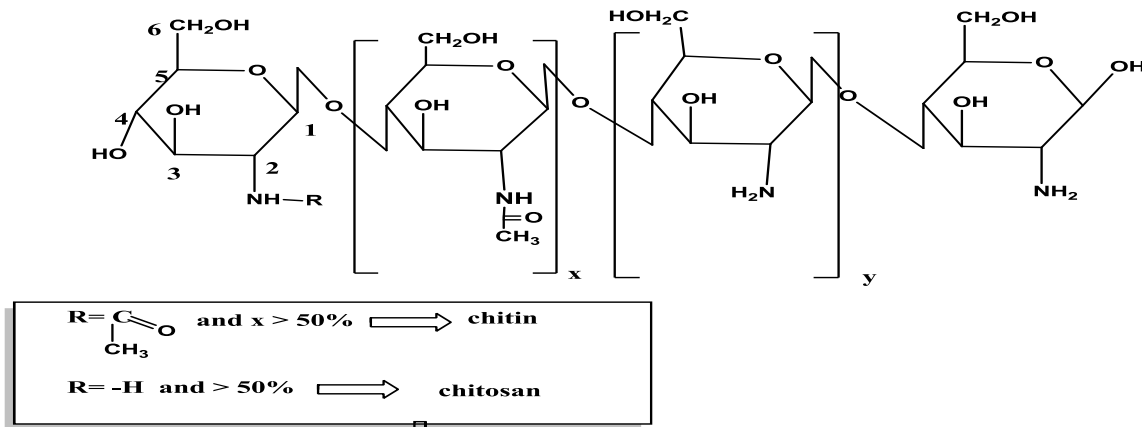
## II - 1 - 4 - الشيتين (Chitin)

هو بوليمر خطي و ثاني أكبر مركب عضوي وفرة على الأرض بعد السيليلوز، يشكل احد مكونات الهيكل الخارجي لبعض انواع الحشرات و القشريات مثل ( سرطان البحر، الجمبري)[9]. تحتوي الهياكل الخارجية بصفة عامة على ( 23 % - 32 % ) الشيتين، ( 35 % - 45%) الميلانين ( 30 % - 40%) و المعادن حوالي 3%، و تتباين هذه النسب باختلاف نوع القشريات و فصول السنة إذ تتراوح نسبة الشيتين في الروبيان من 6% إلى 58 % و جراد البحر ( الجمبري ) من (60% - 77%). يتألف الشيتين من ارتباط وحدات متشابهة من N-acetylglucosamine مع بعضها بأواصر (1-4) (β مكونة من سلاسل مستقيمة غير متفرعة تتصلوحداتها إلى 2000-3000 وحدة[5].

## II - 1 - 5 - الشيتوزان (Chitosan)

هو مادة شبه ليفية مشتقة من الشيتين وهو بوليمر متجانس من وحدات N-acetyl-D-glucosamine الحاوية على مجاميع الأمين الحرة المرتبطة مع بعضها البعض بروابط (1-4) β وينتج الشيتوزان بنزع مجموعات الأسيتيل من الشيتين [11].

أما الوحدات الفرعية الداخلة في تركيب الشيتوزان  $\beta(1-4)$  D-glucose-2-amino-2- dioxy وصيغته الجزيئية  $(C_6H_{11}O_4N)_n$  ويختلف الشيتين عن الشيتوزان في وجود مجموعة أمين في موقع ذرة الكربون رقم 2 للمركب الأخير بدلا من مجموعة N-acetyl في الشيتين الشكل (II-2)[12]. الشيتوزان مركب غير سام ذو وزن جزيئي عالي يتراوح بين 100000-1200000 دالتون كما يملك شحنة موجبة في المحاليل الحمضية لاحتوائها على مجموعة أمين حرة توفر له قابلية عالية للارتباط الكيميائي مع الشحنات السالبة في الدهون والزيوت والأيونات المعدنية السالبة وغيرها من الجزيئات الكبيرة. يمتاز الشيتوزان بذوبانية عالية في محاليل الحوامض العضوية المخففة إلا أنه لا يذوب في الماء والمحاليل القاعدية ذات الأس الهيدروجيني الأعلى من 6,5 [5]. ومن جهة أخرى، عندما يكون عدد وحدات N-acetyl-glucosamine أعلى من 50٪، يسمى البوليمر الحيوي الشيتين. على العكس من ذلك، عندما يكون عدد وحدات N-glucosamineunits أعلى، يتم استخدام مصطلح الشيتوزان [6].

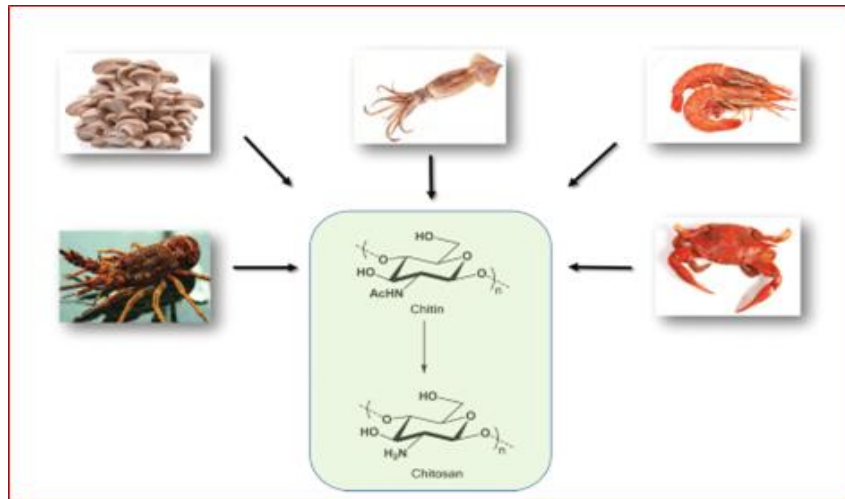


الشكل (II-2): التركيب الكيميائي للشيتين و الشيتوزان [6].

## II-1-6- المصادر الطبيعية للشيتوزان:

أهم مصادر الشيتوزان الروبيان أو الجمبري حيوان مائي لا فقاري قشري يتنوع إلى حوالي ألف نوع، ينتشر الروبيان في أغلب مناطق العالم ويعيش في المياه سواء كانت مالحة أو عذبة وتسمى الأنواع الصغيرة منه الروبيان بينما تسمى الأصناف الكبيرة منه الجمبري بالإضافة إلى قواقع الحشرات . يتراوح حجم مخلفات المأكولات البحرية في العالم من سرطان البحر والجمبري وجراد البحر ( حوالي 6 ملايين طن)، حيث تحتوي قشور هذه المأكولات البحرية على عناصر كيميائية مفيدة للغاية تتمثل في البروتين، كربونات الكالسيوم ومركب الشيتين، كما أن كميات هائلة من المخلفات غير مستغلة بشكل صحيح ويسبب

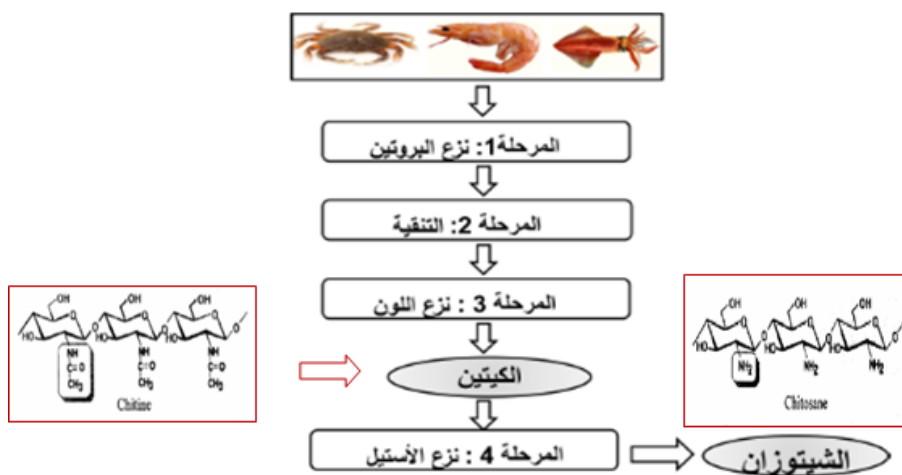
التخلص من تلك المخلفات مشكلة بيئية وصحية متزايدة، وبفضل قيمتها الاقتصادية الهائلة التي تبوح بها نتائج البحث العلمي، فكر العلماء و الباحثون في تطوير طرق تحويل هذه المخلفات إلى منتجات نافعة في مجالات مختلفة [12،13].



الشكل (II-2): أهم مصادر الشيتوزان [12،13].

### II-1-7- طرق استخلاص الشيتوزان من مخلفات القشريات البحرية

يمكن تحضير الشيتوزان من مخلفات القشريات البحرية بخطوات تتضمن إزالة البروتينات والأصباغ والعناصر المعدنية ومن ثم إزالة مجاميع الأسيتيل عند درجات حرارة مرتفعة عن طريق كسر جزء من المعقد N-acetyl مع تكون وحدات متكررة من D-glucosamine الحاوي على مجاميع أمين حرة [4]. يمكن تلخيص هذه الخطوات في المخطط التالي:



الشكل (II-3): أهم مراحل استخلاص الشيتين والشيتوزان [4].

## II - 1 - 8 - مراحل تحضير الشيتوزان كيميائياً

### II - 1 - 8 - 1 - استخلاص الشيتين

هناك اتفاق بين الباحثين على الخطوات الأساسية لتحضير الشيتين من القشور الخارجية. على الرغم من أن الطرق المحددة قد تختلف قليلاً بناءً على الظروف والمواد المستخدمة، إلا أن الخطوات الأساسية تشمل عادة ما يلي: نزع العناصر المعدنية والبروتينات و نزع الملونات [7،14].

#### أ - نزع المعادن (Demineralization)

هذه العملية تكون عموماً عن طريق المعالجة الحامضية مع التحريك من أجل إذابة كربونات الكالسيوم وكلورور الكالسيوم، التي تشكل المكون غير العضوي الرئيسي للقشور البحرية [14].

#### ب - نزع البروتينات (Deproteinization)

في الحالة الطبيعية الشيتين يكون مرتبط مع البروتينات (Chitinoprotéine) ويتم حذفها بالمعالجة القاعدية باستخدام  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $\text{KOH}$ ،  $\text{Ca(OH)}_2$ ،  $\text{NaSO}_3$ ،  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

عادة ما يتم استعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم من أجل تحييد البروتينات [7].

#### ت - نزع الملونات (التبييض) (Decolourisation) :

من أجل التطبيقات الصناعية، الشيتين المستخلص يتم تبييضه (نزع الاصباغ العضوية) بعد المعالجة الحامضية والقاعدية. الاصبغة الموجودة في القواقع والقشور تشكل معقد مع الشيتين. ويجب ان تغسل بواسطة متفاعل كالايتير او الايثانول او محلول فوق كلورور الصوديوم (  $\text{NaOCl}$  ) او فوق اكسيد الهيدروجين  $\text{H}_2\text{O}_2$  [15].

## II - 1 - 8 - 2 - تحضير الشيتوزان انطلاقاً من الشيتين:

عملية نزع الاستيل هي امهة مجموعات الاستيل المتواجدة في الشيتين من أجل تكوين مجموعات الامين  $\text{NH}_2$ . والتي تكسب الشيتوزان خصائص كاتيونية في الوسط الحامضي الممدد [16].

تتم بالمعالجة القاعدية في محلول هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم المركز وتؤثر على مردود العملية عدة عوامل كدرجة الحرارة ومدة التفاعل وتركيز القلوي و كمية الشيتين بالنسبة للمحلول القاعدي

وكتافة الشيتين وحجم جزيئاته و تسمح دراسة العوامل السابقة بإنتاج شيتوزان ذو جودة و مقاوم للتحلل [18،17].

## II - 1-9 - الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان:

تحدد الخصائص الأساسية للسلسلة الضخمة للشيتوزان بالوزن الجزيئي ودرجة الاستلة والخاصية الثالثة المهمة أيضا وهي درجة البلورة فالشيتوزان مادة نصف بلورية semi-cristaline

### أ- درجة البلورة:

يتبلور الشيتوزان في نظام (orthorhombic) حيث نجد نوعين مختلفين من البلورات: النوع الأول عندما تكون درجة نزع الاستيل منخفضة (60%) (املاح الشيتوزان). ويكون أكثر انتظاما في النوع الثاني الذي يتواجد عندما تكون درجة نزع الاستيل مرتفعة (90%) [19].

### ب- درجة نزع الأسيتيل:

وهي النسبة المولية لإزالة مجموعات الأسيتيل (N-acetyl). تؤثر درجة نزع الاستيل على جميع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان [20]. يعتبر هذا المعامل مهما للغاية لأنه يؤثر على خصائص السلاسل الجزيئية للبوليميرات وسلوكها في المحلول مثل: الذوبانية والمرونة وهناك العديد من الطرق لتحديد قيمة DD بالنسبة للعينات الصلبة منها التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء [21] والرنين النووي المغناطيسي الصلب [20]، وبالنسبة للعينات في المحلول يتم تحديدها بواسطة مقياس الأشعة فوق البنفسجية [22] والرنين النووي المغناطيسي للسائل [23].

### ت- الكتلة المولية:

تعتبر الكتلة المولية من أهم الخصائص المؤثرة على طبيعة البوليمر، هناك عدة طرق متاحة لتحديد الوزن الجزيئي للشيتوزان وهي مقياس اللزوجة والكروماتوغرافيا، حيث أن أبسط وأسرع طريقة للقياس هي مقياس اللزوجة. يختلف الوزن الجزيئي للشيتوزان باختلاف المصدر والمواد الخام وطريقة تحضيره بحيث يمكن أن تتسبب العوامل التجريبية في تحلل الشيتوزان مما يؤدي الى انخفاض وزنه الجزيئي [24].

### ث- الزوجة:

لزوجة الشيتوزان تعتمد على درجة نزع الاستيل DD لهذا البوليمر فكلما كانت كبيرة وجد عدد أكبر من مجموعات الامين الحرة وبالتالي زيادة الذوبانية وبالتالي فاللزوجة خاصية مهمة. كما تتناسب طرديا مع تركيز البوليمر ووزنه الجزيئي. وتتناسب عكسيا مع درجة الحرارة ودرجة الحموضة (pH) هنالك عدة طرق لتحديد اللزوجة واكثرها استعمالا هي [25]viscometer .

### ج- ذوبانية الشيتوزان:

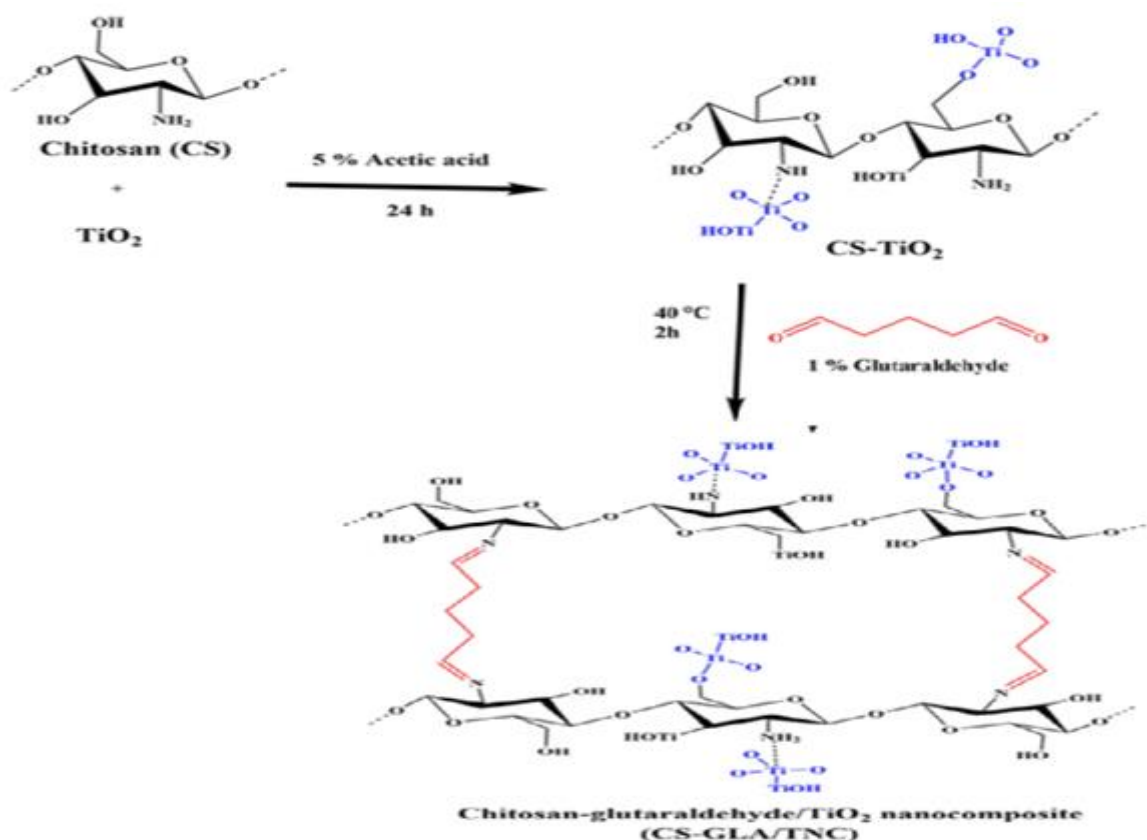
مسحوق الشيتوزان لا يذوب في الماء والمحاليل القاعدية المركزة او الممددة كما لا يذوب ايضا في المذيبات النقية والحامضية المركزة او المذيبات العضوية لكنه يذوب في محلول حامض الاسيتيك 1%، وعموما يكون الشيتوزان جاهزا للاستخدام عندما تكون نسبة نزع الاستيل DD ما بين 60% الى 70 % . او عندما يبدي ذوبانية جيدة في مختلف الاوساط الحامضية الممددة. (حمض الاسيتيك، الستيريك... ) [26،27].

## II - 1-10 - أهم تفاعلات الشيتوزان:

الشيتوزان هو مادة طبيعية الا أنها تخضع لبعض التفاعلات الكيميائية البسيطة والتي تعطيها ميزات طبية معينة وخصائص بيولوجية وهي تنتمي الى فصيلة الالياف الطبيعية ولكن تمتاز عنها ببعض الخصائص البسيطة فهي تشبع المغناطيس بشكل عام فهي تحمل شحنات موجبة على طول أليافها وتعمل على جذب أي شحنات سلبية مجاورة لها مثل الدهون والافرازات الصفراوية والتي عرف عنها أنها تتكون من جزيئات متصلة وتحمل شحنات سالبة في المحاليل العضوية والاوساط الدهنية.

هناك العديد من الطرق لتحسين البنية السطحية للشيتوزان وتعزيز خواصها الفيزيائية والكيميائية. تعد أهم طرق تعديل البوليمر الحيوي (biopolymer) الشيتوزان الفيزيائية والكيميائية، حيث تشمل طريقة **التعديل الفيزيائي** الإضافة المباشرة باستخدام مواد غير عضوية أو جزيئات نانوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) [28]، وجسيمات نانوية من أكسيد الزنك [29] (ZnO) والزيوليت [30] و المعادن الطينية [31].

من ناحية أخرى، تشمل طريقة التعديل الكيميائي للشيتوزان على تكوين روابط كيميائية لمجموعات وظيفية معينة للهيكل العام للشيتوزان مع عوامل تشابك عضوية مثل الجليوكسال (Glyoxal)، الإبيكلوروهيدرين (Epichlorohydrin)، تريبوليفوسفات (Tripolyphosphate)، بنزيل (Benzil) وملح الصوديوم متعدد الأسبارتيك (polyaspartic acid sodium salt) عبر تفاعل التشابك لتشكل قواعد شيف [33,32]. في هذا الصدد، يُعد تفاعل التشابك إحدى الطرق الواعدة المستخدمة لتطوير الشيتوزان وتحسين خصائصه، من خلال تعزيز استقراره الكيميائي في البيئة الحمضية، وتقليل مؤشر الانتفاخ والكاره للماء في محاليل المياه، والمقاومة الميكانيكية [34]. ومع ذلك، تم الإبلاغ عن أن الجلوتارالدهيد (Glutaraldehyde) والفورمالديهايد (Formaldehyde) يمتلكان آثارًا جانبية ضارة بتركيزات معينة [35]



الشكل (4-II): آلية تفاعل (Chitosan –Glutaraldehyde/ $TiO_2$ (CS-GLA/ $TiO_2$ )).

## II -1-11- مجالات استخدام الشيتوزان

### أ- معالجة المياه

من ابرز استخدامات الشيتوزان امتصاص المعادن الثقيلة من الأوساط المائية حيث يكون الشيتوزان على شكل كريات يبلغ نصف قطرها عدة مليمترات حيث يلعب دورا مشابها الى حد ما لدور راتنجات التبادل الايوني، لكن عيبها يتمثل في عدم كونها انتقائية تجاه المعادن كما يجب أن تخزن وتعالج بشكل صحيح بعد أول استخدام بغض النظر عن درجة تلوثها، بالإضافة الى أن مقاومتها الميكانيكية ضعيفة مقارنة بالراتنجات الصناعية والزيوليت. هناك عدة بحوث مؤخرًا تركز على تفادي هذه العيوب من خلال ربط الشيتوزان بالمواد الماصة الكلاسيكية مثل الطين والالومينا والبنطونايت...[36].

### ب- الزراعة

يستخدم الشيتوزان بشكل واسع في المجال الزراعي لامتلاكه عدة خصائص مفيدة لصحة النبات من بينها :

- خصائص مضادة للفطريات
- تحفيز الية الدفاع لدى النباتات ضد العدوى والهجمات الطفيلية
- يستخدم كطلاء للبدور
- يعمل كسماد لتسريع نمو النباتات[24،37].

### ت- مجال الطب والصيدلة

ظهر مؤخرًا استخدام النواقل الغروية المصنوعة من السكريات المحبة للماء مثل الشيتوزان كبديل واعد لتحسين نقل الجزيئات عبر الأغشية البيولوجية. بالإضافة إلى توافقه الحيوي وقابليته للتحلل البيولوجي وسميته المنخفضة، فقد برع الشيتوزان في تحسين نقل المنتجات النشطة عبر أغشية الخلايا. تم استخدامه لتحضير الكبسولات الدقيقة والكرات المجهرية المغلفة بالبروتينات والإنزيمات والحمض النووي والخلايا، كنظام لتوصيل الأنسولين الأنفي، للتفحيع عن طريق الفم وكمثبت للجسيم الشحمي [24،37].

### ث- صناعة مواد تجميل

يستخدم الشيتوزان في الكريمات والمستحضرات كمادة مضافة وفي طلاء الاظافر وكعنصر منشط ومرطب في الشامبو لتحسين ليونة الشعر، يشكل الشيتوزان غشاءً على سطح الجلد قادرًا على تثبيت المكونات النشطة الأخرى للبشرة مثل جزيئات الترطيب، واقيات الشمس، والأحماض العضوية، إلخ. يعرض الشيتين خصائص مماثلة. هذا يجعلهم مرشحين جيدين لتركيبات الكريمات والهلام [24،37].

### ج- الصناعات الغذائية

يعد استخدام مادة الشيتوزان في مجال الغذاء أمرًا واعدًا للغاية نظرًا لتوافقه الحيوي وعدم سميته. في عام 1992، سمحت وزارة الصحة اليابانية باستخدام مادة الشيتين ومشتقاته، ولا سيما الشيتوزان، كمكون غذائي وظيفي. وبالتالي، فقد تم استخدامه في اليابان في المنتجات الغذائية بفضل آثاره الغذائية:

- مضافات (مادة رابطة، مستحلب، مثبت، مثخن، مادة حافظة).
- نشاط مضاد للجراثيم (حفظ الطعام) طلاء الطعام.
- تأثير مضاد للأكسدة (منع الأكسدة).
- المكون الوظيفي (عامل التثبيت، قدرة البريبايوتك). تشكيل أغشية (تغليف [38]).

## II - 2- مفاهيم عامة حول الأصباغ

### II- 2- 1- تمهيد

يعد تلوث المياه مصدر قلق بيئي كبير ينشأ من إنتاج واستخدام الأصباغ في مختلف الصناعات، وخاصة صناعة النسيج، حيث ارتبط استخدام الأصباغ في صباغة المنسوجات بمجموعة من المشاكل على الحياة المائية وصحة الإنسان، بما في ذلك تلوث المجاري المائية والترية كما يؤثر على التنوع البيولوجي والكائنات الحية الدقيقة. بالإضافة إلى صناعة النسيج، تُستخدم الأصباغ أيضًا في الطباعة، الأطعمة، البلاستيك ومستحضرات التجميل والأدوية.

وفقًا لتقرير صادر عن (Grand View Research) ، كانت كمية الأصباغ المنتجة في العالم في عام 2020 تقريبًا 3.3 مليون طن، ومن المتوقع أن يستمر الإنتاج في الزيادة مع تزايد الطلب على

الملونات والأصباغ في مختلف الصناعات، و أن تصل سوق أصباغ النسيج العالمية حوالي 42.2 مليار دولار أمريكي بحلول عام 2025، بمعدل نمو سنوي مركب يبلغ حوالي 5.3٪.

## II-2-2- نبذة تاريخية

منذ بداية الإنسانية، استخدم الإنسان الأصباغ منذ آلاف السنين لتلوين الأقمشة والجدران والأغراض الزخرفية الأخرى [39]. تعود أقدم آثار استخدامها إلى آلاف السنين، حيث استخدمت الحضارات القديمة مثل المصريين والإغريق والرومان الأصباغ لتلوين المواد والأقمشة والجدران والفخار وغيرها. وقد كانت تلك الأصباغ مستخرجة من مواد طبيعية مثل النباتات والحشرات والصخور [40]. عبر التاريخ، تطورت تقنيات صنع الأصباغ وتحسنت الألوان المتاحة. في العصور القديمة، استخدم الإنسان الأصباغ الطبيعية مثل الزعفران والقرمزي والأزرق المصري للحصول على الألوان المرغوبة. وفي بعض الحضارات القديمة مثل الإغريق والرومان، استخدمت الأصباغ المعدنية مثل القصدير والرصاص والنحاس لإنتاج الألوان [39]. في العصور الوسطى، كانت تجارة الأصباغ تزدهر بين الشرق والغرب، وتم استخدام الأصباغ الحيوانية والنباتية والمعدنية لتلوين القماش والجلود والزجاج والخزف والمعادن الأخرى [41]. في العصر الحديث، بدأ العلماء في تطوير الأصباغ الاصطناعية باستخدام المواد الكيميائية. وفي عام 1856، اكتشف الكيميائي البريطاني وليام بيركين الصبغة المعروفة باسم "ماوف" [42]، والتي تعتبر أول صبغة اصطناعية، والتي تم صنعها عن طريق الخطأ، أثناء محاولته إيجاد علاج للملاريا. ومنذ ذلك الحين، تم اكتشاف الأصباغ الأزو المشتقة من الفحم وبدأت صناعتها التجارية. وفي القرن العشرين، تم اكتشاف الأصباغ المشتقة من البترول وتطوير تقنيات جديدة لإنتاج ألوان مشرقة ومستدامة [43].

ومع ذلك، يتم العمل في السنوات الأخيرة على تطوير تقنيات إنتاج الأصباغ المستدامة وتحسين معالجة النفايات والتخلص منها للحد من تأثيرها السلبي على البيئة والصحة العامة.

## II-2-3- مفهوم الاصباغ

الصبغة هي كل مادة ملونة يمكن أن تمتصها الأقمشة أو الخيوط من محاليلها المائية أو من معلق هذه المادة في الماء. ولا تعتبر جميع المواد الملونة التي تذوب في الماء صبغات إذ يتحتم بجانب اللون وجود خاصية الإمتصاص أو القابلية بين المادة الصابغة والخام المراد صباغته وقد

تكون المادة صابغة لبعض أنواع الألياف دون الأخرى وهي لهذا لا تعتبر صابغة إلا من جهة الألياف التي لها قابلية [44].

مسائل التلوين هي مجموعة من مجموعات chromophoric، auxochromes والهياكل العطرية المترافقة (حلقات البنزين، والأنتراسين، والبيريلين... إلخ). هذه المجموعات قادرة على تحويل الضوء الأبيض في الطيف المرئي (من 380 إلى 750 نانومتر) إلى ضوء ملون [45].

وباختصار يتم تعريف الصبغة كمنتج قادر على صباغة مادة بطريقة دائمة لديها مجموعات تعطىها لونًا يسمى (chromophores) والمجموعات التي تسمح بتثبيتها تسمى (auxochromes) [46].

## II - 2-4- مصادر الأصباغ

### II - 2-4-1- الأصباغ الطبيعية:

يمكن تقسيم الأصباغ الطبيعية إلى ثلاث مجموعات حسب مصدر الصبغة وهي: الأصباغ النباتية والحيوانية والمعدنية [47].

#### أ. الأصباغ النباتية :

تعتبر الصبغات النباتية المستعملة في الصباغة على جانب كبير من الأهمية، وتستخلص معظم الصبغات من النباتات، ولا توجد قاعدة عامة لمعرفة موضع الصبغة في النباتات بالضبط، إلا أنها توجد غالباً في الأوراق والزهور وتقل في الثمار والفروع، ومن أهم هذه النباتات التي يمكن الحصول منها على صبغات هي كالتالي: الكركم، الرمان، الحناء... إلخ [44].

#### ب. الأصباغ الحيوانية :

وهي الصبغات التي تستخلص من مصدر حيواني مثل: الدودة القرمزية، واللعللي. - الدودة القرمزية (Cochineal): تعتبر صبغة الدودة القرمزية من أقدم الصبغات ذات اللون الأحمر وأكثر الصبغات الطبيعية الحيوانية رواجاً وانتشاراً.

-اللعلي(Lac-Dye): ويمكن الحصول على صبغة الأحمر اللعلي من المسحوق الجاف لحشرة من نوع الخنافس (Cocus Locca-Beatles) والتي تعيش في أعالي تلال نهرالكنج في الهند وفي البنغال وبرماد و بعض بلاد الشرق الأقصى[48].

### ج. الأصباغ المعدنية :

بما أن المعادن تستخدم لتثبيت أو تحسين ثبات الصبغة النباتية، فإن اسم الصبغة الطبيعية أكثر ملاءمة والذي يغطي جميع الأصباغ المشتقة من الموارد الطبيعية بما في ذلك الأصباغ النباتية وكذلك المعادن. كما تستخدم بعض المعادن لإعطاء مادة التلوين[47].

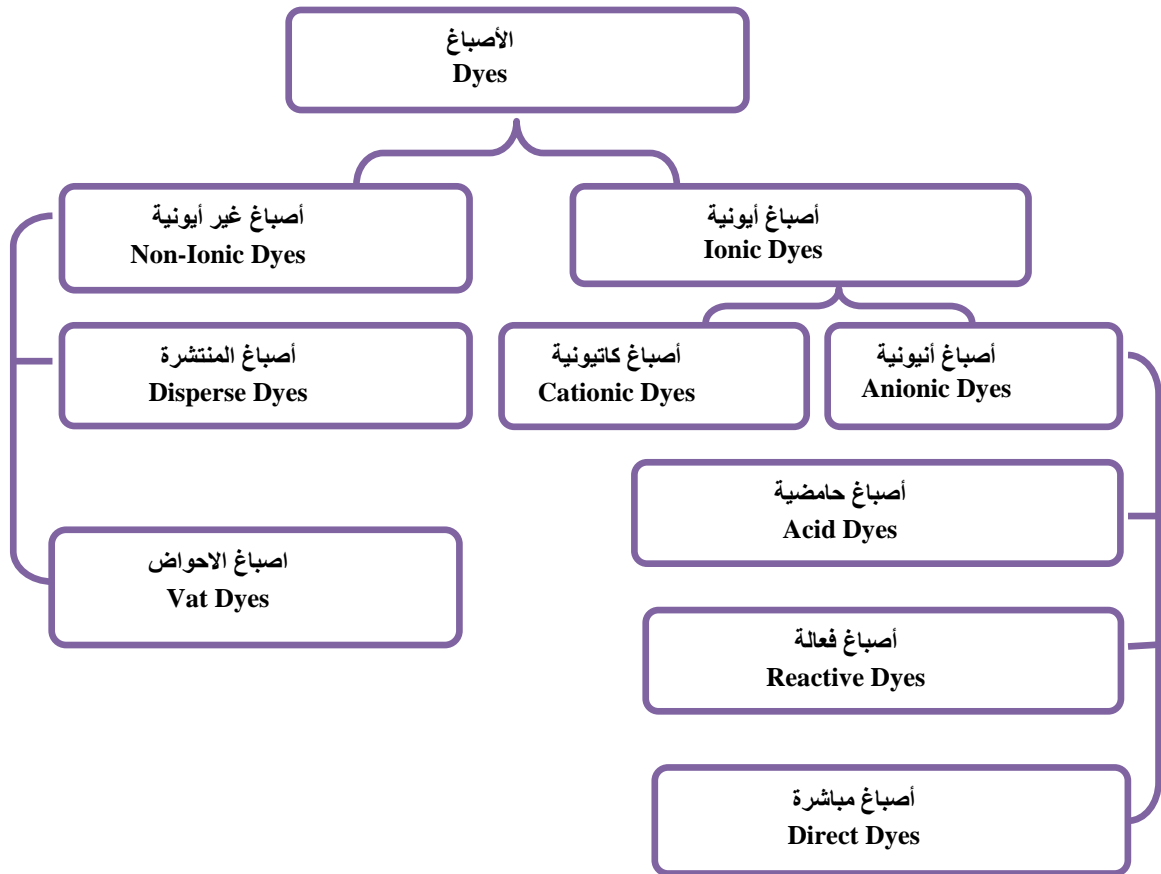
## II-2-4-2-الأصباغ الصناعية

اكتشفت اول صبغة صناعية عام 1856 م من قبل (وليم بيركن) طالب كلية الكيمياء الذي حاول صنع دواء الكوابينين من الالنين (مادة كيميائية موجود في الفحم)اذ انتجت التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، وبدلا من اهمالها خفف بيركن المادة المتخثرة باستخدام الكحول اذ كان الناتج محلولا ارجوانيا له امكانية التصبيغ وله صفة المقاومة للغسل، ثم توالت الاكتشافات التي دعمت باكتشاف التركيب الجزيئي للبنزين من قبل (كيكول) عام 1865 وفي بداية القرن العشرين فان الصبغات الصناعية حلت محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل[44].

## II-2-5- تصنيف الأصباغ

تُصنف الأصباغ عادة وفقاً للمجموعات الهيكلية أو الوظيفية واللون، وكذلك عن طريق الشحنة الأيونية عند الذوبان في محلول مائي. لأن التصنيف الأيوني للصبغة بقوة يؤثرعلى فعالية امتزاز الصبغة. كما هو مبين في الشكل (II-5)، يتم تصنيف الأصباغ إلى أصباغ أيونية(Ionic dyes) وغير أيونية(Non-ionic dyes). يتم تصنيف الأصباغ غير الأيونية بشكل إضافي إلى أصباغ الاحواضوالأصباغ المشتتة،والأصباغ الأيونية الكاتيونية (القاعدية)، والأصباغ الأيونية (التفاعلية والمباشرة والحمضية). تسمى الأصباغ الكاتيونية(Cationic Dyes) أيضاً بالأصباغ القاعدية نظراً لوجود أيونات موجبة في بنية جزيئاتها، الأصباغ القاعدية قابلة للذوبان في الماء ويمكن رؤيتها بشكل كبير في الماء حتى عند التركيز المنخفض للغاية (مثل أزرق الميثيلين). أما الأصباغ الأنيونية (Anionic dyes)

فتحتوي على أيونات سالبة وذلك لوجود فائض من أيونات ( $\text{OH}^-$ ) في محلول مائي، الأصباغ الأيونية أيضا تذوب في الماء وتشمل الأصباغ الحمضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة (مثل أحمر الكونغو) والأصباغ الفعالة (مثل الفعالة الزرقاء 4). أصباغ الأحواض (Vat dyes) وهي أصباغ غير أيونية لا تذوب في الماء (مثل الأحواض البرتقالية 28). الأصباغ المنتشرة (Disperse dyes) هي أيضا أصباغ غير أيونية وغير قابلة للذوبان في الماء (مثل الصبغة المنتشرة الحمراء) [49].



الشكل (II-5): مخطط يوضح تصنيف الصباغ على أساس الطبيعة الأيونية [49].

## II-2-6 - استخدامات الأصباغ

تستخدم الأصباغ في مجموعة واسعة من التطبيقات في العديد من الصناعات والمجالات نذكر منها [50]:

- الصناعة الغذائية: تستخدم الأصباغ الغذائية لإضفاء اللون على الأطعمة والمشروبات. مثل الحلويات، الأيس كريم، المشروبات الملونة، والأغذية المعلبة.

- الصناعة النسيجية: تُستخدم الأصباغ لتلوين الأقمشة والملابس. يمكن استخدام الأصباغ المختلفة لإضفاء اللون المطلوب على الألياف الطبيعية مثل القطن والصوف والحرير، وأيضًا على الألياف الاصطناعية مثل البوليستر والنايلون.
- صناعة الدهانات: تُستخدم الأصباغ في صناعة الدهانات لتلوين السطوح. يمكن استخدام الأصباغ الصناعية والطبيعية لإنتاج مجموعة متنوعة من الألوان والنشطات.
- الصناعة البلاستيكية: تستخدم الأصباغ لتلوين المنتجات البلاستيكية. يمكن استخدامها لإضفاء اللون المطلوب وتحسين المظهر الجمالي للمنتجات البلاستيكية.
- في صناعة مستحضرات التجميل: تستخدم الأصباغ لتلوين وإضفاء اللون على منتجات التجميل كطلاء الأظافر، صبغات وملونات الشعر، أحمر الشفاه وكذا مستحضرات العناية بالبشرة.
- الطباعة والتصوير: تُستخدم الأصباغ في صناعة الحبر والطباعة لتلوين الورق والمواد الطباعية. يتم استخدام الأصباغ الصباغية والصبغات المنقحة لإنتاج الألوان المختل.
- في صناعة الأدوية: تُستخدم الأصباغ بشكل محدود وفي تطبيقات محددة كعمليات البحث والتطوير لتحديد توزيع الأدوية في الجسم وتحليل امتصاصها واستقلابها وإفرازها

## II-2-7- مخاطر (سمية) الأصباغ

تأتي سمية الأصباغ من جهل الباحثين أو مستخدميها بالكميات الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. وكذلك تعليمات الاستخدام عند الاستخدام [5]:

### أ- السمية على صحة الإنسان:

- التسبب في تهيج الجلد والتهاب الجلد الأكريمي.
- ردود فعل تحسسية.
- الإصابة بالسرطان والأورام البولية وخاصة الأورام الحميدة والخبيثة في المثانة.
- الربو والتهاب الأنف.
- اضطرابات الجهاز الهضمي: هضم مؤلم، غثيان، إسهال ويمكن أن يكون سبب تهيج الجلد، الأغشية المخاطية الرئوية والعينية وخاصة السرطان [5].

ب- السمية على الأوساط المائية:

يؤدي إلى اضطرابات كبيرة في الآليات الطبيعية المختلفة الموجودة [51]:

- في النباتات (قوة التنظيف الذاتي للمجري المائية، ومنع نمو النباتات المائية... إلخ).
- وفي الحيوانات (تدمير فئة من الأسماك والكائنات الدقيقة... إلخ).
- تأثيرات بيئية: قد تكون بعض الأصباغ سامة للحياة البحرية والنباتات والحيوانات الأخرى في البيئة. التخلص غير الآمن من الأصباغ قد يتسبب في التلوث البيئي وتأثيرات سلبية على النظم البيولوجية.

II - 2-8 طرق معالجة المياه الملوثة بالأصباغ

هناك العديد من التقنيات لمعالجة التلوث الحاصل في مياه المخلفات الصناعية بسبب الاصباغ، منها ما يمثل عمليات كيميائية وأخرى فيزيائية إن أغلب هذه التقنيات تمتلك محددات سلبية تحول دون إستعمالها حيث أن تطبيق قسم منها مكلف اقتصاديا أو ما ينتج منها مخلفات سامة، يتم اختيار الطريقة المناسبة بناءً على نوع الصبغة ونوع السطح المراد إزالة الصبغة منه [52]، ومن أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثات [53]:

- الترسيب.
- الترشيح.
- التحفيز الضوئي.
- التبادل الأيوني
- المعالجة البيولوجية.
- الإمتزاز.

وقد وجد أن هذا الأخير أفضل من التقنيات الأخرى لإعادة استخدام المياه من حيث التكلفة الأولية، ومرونة التصميم وبساطته، وسهولة التشغيل وعدم الحساسية للملوثات السامة، إضافة لذلك فإن الإمتزاز لا ينتج مواد ضارة [54].

II-3 - الامتزاز:

II-3-1 - تمهيد

ظاهرة الإمتزاز هي عبارة عن تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. ومثاله امتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالحديد والنيكل، وذلك بتجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحي هذين الفلزين. يصحب الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (Surface Free Energy)  $\Delta G^\circ$  للسطح الذي يحدث عليه كما يرافقه في الأنتروبي (Entropy)  $\Delta S^\circ$  لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض درجات حرمتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الإمتزاز [55]. اكتشفت ظاهرة الإمتزاز أول مرة في النصف الثاني من القرن الثامن عشر عندما لاحظ العالم السويدي شيلي عام 1773 والعالم الفرنسي فونتانا (fontana) عام 1777 امتزاز الفحم للغازات، كما قام العالم الروسي فوتيس (Fotis) في عام 1875 بملاحظة امتزاز الفحم للمواد العضوية في المحاليل المائية. [52]

II-3-2 - مفهوم الامتزاز:

يعرف الامتزاز بأنه عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد على سطح جسم ما، يسمى بالجسم الماز (Adsorbent)، حيث يقوم بعمله في وسط غازي أو وسط سائل، الظاهرة إذا تتعلق بسطح الجسم الماز حيث ترتبط الجزيئات الممتزة (Absorbed) به بقوى فيزيائية أو كيميائية مختلفة مثل قوى فاندرفالس، والروابط الهيدروجينية، والقوى الكهربائية وغيرها، وبحسب طبيعة العناصر المشاركة بهذه الظاهرة. بحسب المادة الممتزة نقول: إذا كانت غازية نقول امتزاز غاز-صلب وإذا كانت سائل نقول امتزاز سائل-صلب [42].

II-3-3 - أنواع الامتزاز

أ- الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس (Vander waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية والتي تحدث بين السطح الماز و المادة الممتزة دون تغير كيميائي للجزيئات الممتزة، و

يملك حرارة امتزاز لا تزيد عن  $10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . وتكون طاقة الامتزاز (Adsorption Energy) في الامتزاز الفيزيائي نسبياً منخفضة  $40-10 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [56].

### ب- الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)

ويطلق عليه عادة بالامتزاز النشط ويتميز هذا النوع من الامتزاز بتكوين روابط كيميائية بين السطح والذرات أو الجزيئات الممتزة عليه. وتعد قيمة الحرارة من أحسن المعايير المستخدمة للتمييز بين نوعي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي إذ تكون أعلى من  $20 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [59]، ومن جهة أخرى، تكون طاقة الامتزاز الكيميائي أكبر مقارنة بالامتزاز الفيزيائي حوالي  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [57]. ولإشارة فإن قيمة طاقة الامتزاز هي مجرد تقديرات تقريبية ويمكن أن تختلف بشكل كبير حسب الظروف التجريبية وخصائص المواد المعنية.

يمكننا التمييز بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي باستخدام العديد من المعايير وهذا ما يوضحه الجدول التالي:

#### الجدول (II-1): خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي.

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة الحرارة العملية
يحتاج إلى تنشيط	لا يحتاج إلى تنشيط	طاقة التنشيط
بطيء جدا	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	الحركية
تكوين أحادي الطبقة	تكوين أحادي ومتعدد الطبقة	نوع التكوين
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات المحفوظة	انفرادية الجزيئات
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة

### II-3-4- الامتزاز من المحاليل

إن إيزوتارم إمتزاز المواد المذابة في المحلول وإيزوتارم إمتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، إلا أن الامتزاز من المحاليل اعقد بكثير من الامتزاز الغازي، ويعود سبب ذلك إلى أن إمتزاز المادة المذابة على السطح الماز قد يرافقه إمتزاز ايونات أو جزيئات أخرى داخل هذا المحلول أو حتى إمتزاز المذيب نفسه ولهذا تكثر الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للإيزوتارم [42].

### II-3-5- آلية الامتزاز

ظاهرة الامتزاز ناتجة عن اختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممتزجين، تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين، نسمي تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية يسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الامتزاز وحركيته، من الناحية الطاقوية هذه الطريقة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة. إن سعة الامتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التركيبية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز - ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال [42].

#### أ- إيزوتارم الامتزاز

يمكن وصف عملية الامتزاز باستخدام إيزوتارم الامتزاز، لهذا فإن الإيزوتارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن، يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة، يتم حساب كمية المادة الممتزة باستخدام المعادلة التالية [58]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

$C_0$ : التركيز الابتدائي للممتز في المحلول (mg/L)

$C_e$ : تركيز الممتز في المحلول عند الاتزان (mg/L)

$q_e$ : كمية المذاب/ الماز بوحدة الوزن للمادة المازة (mg/g)

$V$ : حجم المحلول (L)

$m$ : كتلة المادة (g)

### II-3-6-العوامل المؤثرة على الامتزاز

تعتمد عملية الامتزاز على العديد من العوامل أهمها:

- أ. **طبيعة الماز:** يصنف الماز كالتالي:
  - **الماز غير القطبي:** لديه أكثر ألفة مع المواد غير القطبية كالكربون، الغرافيت، الطالك، وغيرها.
  - **الماز القطبي:** يتم تثبيت الكاتيونات أو الايونات على حسب شحنة سطح الماز، حيث يكون الامتزاز في هذه الحالة انتقائي كهلالم السيليكا،الطين [61].
- ب. **تأثير الممتز:** يتأثر الامتزاز كذلك بالشكل الكيميائي للأجسام المذابة ومنه المركبات العطرية، تمتاز بشكل أفضل مقارنة بالمركبات الاليفاتية التي لها نفس عدد ذرات الكربون. كما أن المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيد تقلل من حجم الامتزاز.
- ت. **أبعاد المسامات:** تلعب المسامية دورا هاما في الامتزاز في المركبات العضوية العطرية، كما يتميز الكربون صغير المسام بقدرته امتزاز أفضل من الكربون كبير المسام في حالة جزيء ضخم
- ث. **درجة الحرارة:** عملية الامتزاز هي عملية ناشرة للحرارة عموما وبالتالي، يجب أن يكون أفضل عند خفض درجة الحرارة في الامتزاز الفيزيائي ورفعها في الامتزاز الكيميائي، فالامتزاز متعلق بشكل كبير بدرجات الحرارة [62].
- ج. **تأثير التركيز:** يزداد امتزاز المادة مع زيادة تركيزها في المحلول.
- ح. **تأثير سرعة التحريك:** هذا العامل يساعد في زيادة توزيع المادة على سطح الماز، والحصول على أعلى قيمة للامتزاز [63].
- خ. **وقت الاتصال:** بما أن الامتزاز هو عملية نقل الملوثات من السائل إلى الصلب فلا بد من تحديد الوقت اللازم لحدوث عملية الامتزاز [64].

II-3-7- نماذج الإيزوتارم:

أ- نموذج لانغمير (Langmuir):

وضع العالم لانغمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي حيث أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام للإيزوتارم الامتزاز يتألف العيوب الموجودة في إيزوتارم فراندليش، وقد بنى هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحدة.
- الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب.
- جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة.
- استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات امتزازية ثابتة.
- عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين [42].

يعبر عن إيزوتارم لانغمير بالعلاقة الخطية التالية [59]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

حيث:

$q_e$ : كمية الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$C_e$ : تركيز الامتزاز عند التوازن ( $mg/L$ )

$q_m$ : قدرة الامتصاص القصوى ( $mg/g$ )

$K_L$ : ثابت Langmuir المتعلق بطاقة الامتزاز ( $L/mg$ ).

حيث يعطى  $K_L$  بالعلاقة التالية [60،61]:

$$K_L = \frac{q_m}{C_e(q_m - q_e)}$$

ويمكن لقابلية الامتزاز أن تحدد انطلاقاً من عامل الفصل البعدي  $R_L$  حيث:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

حيث:  $R_L = 0$  الامتزاز غير عكوس

$0 < R_L < 1$  : شروط الامتزاز مفضلة

$R_L = 1$ : الامتزاز خطي

$R_L > 1$  : شروط الامتزاز غير مفضلة

ب- نموذج فراندليش (Freundlich):

عام 1894 وضع العالم الألماني فراندليش معادلة وصفية مهمة للامتزاز وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة و التي تتميز بمعامل عدم تجانس  $\frac{1}{n}$  تصف الامتزاز العكوس و كذلك حالة الامتزاز متعدد الطبقات. يمكن وصفه بالمعادلة الخطية التالية وهو الشكل الأكثر استخداماً :

[62]

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

حيث:  $K_f$  ثابت فراندليش (L/mg) .

$n$ : شدة الامتزاز و تكون بشكل عام قيمته بين 0 و 1.

وتعطي شدة الامتزاز انطلاقاً من الثابت  $n$  حيث:  $n < 1$  فإن الامتزاز كيميائي أو إذا كان  $n > 1$  فإن الامتزاز فيزيائي.

ت- نموذج تيمكن (Temkin):

ينص هذا النموذج على ان حرارة الامتزاز تختلف خطياً مع درجة التداخل بحيث يكون هذا الاختلاف إما:

- اختلاف يتعلق بتجانس السطح
- يتعلق بتفاعل الجزيئات جانبياً

يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية [63]:

$$q_e = \frac{R.T}{b} \ln K_T + \frac{R.T}{b} \ln C_e$$

حيث: ثابت رابط التوازن (mol/l)

$b$ : ثابت Temkin متعلق بدرجة الإمتزاز (J/mol)

ث- نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich):

نموذج Dubinin-Radushkevich لا يفترض سطحًا متجانسًا أو إمكانات إمتزاز ثابتة، مثل نموذج Langmuir. تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الإمتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للامتصاص مرتبط بدرجة ملء المسام. ويعطى إمتزاز D-R وفق المعادلة الخطية [64]:

$$q_e = \ln q_{mDR}(-\beta \varepsilon^2)$$

$q_{mDR}$ : أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة

$\beta$ : ثابت متعلق بالطاقة الإمتزاز (E)

$\varepsilon$ : معامل بولاني و يعطى بالعلاقة:  $\varepsilon = RT \ln \left( \frac{1}{C_e} \right)$

حيث:

$$R = 8,31 * 10^{-3} \text{ kJ /oml.K}$$

و T بالكالفن (k).

ومن الممكن تحديد متوسط طاقة الإمتزاز (E) وفقا للعلاقة التالية:

$$E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}}$$

حيث يحدد E (kJ/mol) آلية الإمتزاز ؛ إذا كان  $E \geq 8 \text{ kJ/mol}$  ، فإن العملية تخضع للإمتزاز

الكيميائي، إذا كانت  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  فإن العملية تخضع للإمتزاز الفيزيائي [65].

II-3-8- حركية الإمتزاز:

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الاتصال المذاب / الممتز. إن نمذجه يجعل من الممكن تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإمتزاز [42]. لتحديد سرعة وآلية التحكم في امتصاص الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية [66].

أ- النموذج الحركي من الدرجة الأولى (نموذج Lagergren):

النموذج الحركي من الدرجة الأولى المعروف من معادلة Lagergren يعتمد على افتراض أن معدل الاحتفاظ بالمذاب، بمرور الوقت، يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن وامتز في لحظة t، ويمكن ترجمته بالمعادلة التالية [5]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_t(q_e - q_t)$$

حيث:  $q_t$ : قدرة الامتزاز عند الزمن  $t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$t$ : وقت الاتصال ( $min$ ).

$q_e$ : كمية الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$k_1$ : ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى ( $min^{-1}$ ).

تكامل المعادلة (10) يعطي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

ب- النموذج الحركي من الدرجة الثانية (نموذج Ho et Mckay):

كما استخدم العديد من الباحثين هذا النموذج الأخير لتحديد حركيات امتصاص الباراسيتامول باستخدام ممتزات مختلفة، يتم تمثيل هذا النموذج بالصيغة التالية [42]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

$q_e$ ،  $q_t$ : يمثلان على التوالي قدرة الامتصاص ( $mg / g$ ) عند التوازن وفي الزمن t

و  $k_2$  هو ثابت معدل الامتزاز لنموذج الرتبة الثانية الزائفة (g /mg.min) من خلال فصل المتغيرات ودمج المعادلة مع شروط الحدود،  $q_t = 0, t = 0$  و  $q_t = q_t, t = t$  ؛ نحصل على التعبير التالي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

يمكن تحديد قيم  $k_2$ ،  $q_e$  من خلال رسم منحنى  $t / q$  كدالة ل  $t$ .

## II - 3-9- الدراسة الترموديناميكية:

تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية جدوى وطبيعة تلقائية عملية الامتزاز. وتشمل الدراسة الترموديناميكية الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ )، و التغير في الانتالبي ( $\Delta H^\circ$ ) والاختلاف في الانتروبي ( $\Delta S^\circ$ ) والتي يمكن ان تكون مقدرة من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة، ولتقدير الاختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الامتزاز بواسطة:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$\Delta S^\circ$ : التغير في الأنتروبي ( $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ ).

$\Delta G^\circ$ : التغير في الانتالبي ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).

بشكل عام، ظاهرة الامتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون ناشرة للحرارة ( $\Delta H^\circ < 0$ ) او ماصة للحرارة ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقة  $\Delta G^\circ$  وعلاقة Van't Hoff [67,28].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

من هاتين المعادلتين، يمكن ربط المعلمات الديناميكية الحرارية بمعامل توزيع المعادن بين الطور الصلب والطور السائل ( $K_d$ ) بالمعادلة التالية [68]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$K_d$ : ثابت الاتزان

$$K_d = \left( \frac{C_i - C_t}{C_t} \right) * \frac{V}{W} \left[ \frac{mg}{ml} \right]$$

يتم تعريف  $K_d$  بالعلاقة التالية:

## المراجع الأجنبية:

- [1] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, and Y.-J. Jeon, "Food applications of chitin and chitosans," *Trends in food science & technology*, vol. 10, pp. 37-51, 1999.
- [2] H. El Knidri, R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb, and A. Lahsini, "Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 120, pp. 1181-1189, 2018.
- [3] S. P. M. Castro and E. G. L. Paulín, "Is chitosan a new panacea? Areas of application," *The complex world of polysaccharides*, vol. 1, pp. 3-46, 2012.
- [4] A. BOUCHETA, "Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite," 2017.
- [5] I. BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [6] E. Khor and L. Y. Lim, "Implantable applications of chitin and chitosan," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 2339-2349, 2003.
- [7] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Progress in polymer science*, vol. 31, pp. 603-632, 2006.
- [8] M. Berrada, *Chitin and Chitosan: Physicochemical Properties and Industrial Applications: BoD-Books on Demand*, 2021.
- [9] T. Schütz, S. Dolinská, P. Hudec, A. Mockovčíaková, and I. Znamenáčková, "Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 150, pp. 32-38, 2016.
- [10] S.-K. Kim, *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications*: CRC Press, 2010.
- [11] A. Ghadi, S. Mahjoub, F. Tabandeh, and F. Talebnia, "Synthesis and optimization of chitosan nanoparticles: Potential applications in nanomedicine

and biomedical engineering," *Caspian journal of internal medicine*, vol. 5, p. 156, 2014.

[12] K. Divya and M. Jisha, "Chitosan nanoparticles preparation and applications," *Environmental chemistry letters*, vol. 16, pp. 101-112, 2018.

[13] S. G. Kou, L. M. Peters, and M. R. Mucalo, "Chitosan: A review of sources and preparation methods," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 169, pp. 85-94, 2021.

[14] H. K. No and S. P. Meyers, "Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review," *Journal of aquatic food product technology*, vol. 4, pp. 27-52, 1995.

[15] A. L. Debbaudt, M. L. Ferreira, and M. E. Gschaider, "Theoretical and experimental study of M<sup>2+</sup> adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd," *Carbohydrate Polymers*, vol. 56, pp. 321-332, 2004.

[16] G. Tsai, W.-H. Su, H.-C. Chen, and C.-L. Pan, "Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments," *Fisheries science*, vol. 68, pp. 170-177, 2002.

[17] J. Li, Y. Du, J. Yang, T. Feng, A. Li, and P. Chen, "Preparation and characterisation of low molecular weight chitosan and chito-oligomers by a commercial enzyme," *Polymer Degradation and stability*, vol. 87, pp. 441-448, 2005.

[18] F. Devlieghere, L. Vermeiren, and J. Debevere, "New preservation technologies: possibilities and limitations," *International dairy journal*, vol. 14, pp. 273-285, 2004.

[19] K. Kurita, "Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans," *Marine biotechnology*, vol. 8, pp. 203-226, 2006.

[20] T. C. Yang and R. R. Zall, "Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes," *Industrial & engineering chemistry product research and development*, vol. 23, pp. 168-172, 1984.

- [21] E. Onsøyen and O. Skaugrud, "Metal recovery using chitosan," *Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire: 1986)*, vol. 49, pp. 395-404, 1990.
- [22] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, B. Delanghe, and P. Le Cloirec, "Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium," *Water Research*, vol. 30, pp. 465-475, 1996.
- [23] R.-S. Juang and H.-J. Shao, "Effect of pH on competitive adsorption of Cu (II), Ni (II), and Zn (II) from water onto chitosan beads," *Adsorption*, vol. 8, pp. 71-78, 2002.
- [24] H. Çiftçi, U. Tamer, A. Ü. Metin, E. Alver, and N. Kizir, "Electrochemical copper (II) sensor based on chitosan covered gold nanoparticles," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 44, pp. 563-571, 2014.
- [25] F. C. Berthe, M. Pernas, M. Zerabib, P. Haffner, A. Thébault, and A. J. Figueras, "Experimental transmission of *Marteilia refringens* with special consideration of its life cycle," *Diseases of aquatic organisms*, vol. 34, pp. 135-144, 1998.
- [26] M. R. Kasaai, J. Arul, S. L. Chin, and G. Charlet, "The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 120, pp. 201-205, 1999.
- [27] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres, and M. Rinaudo, "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization," *Polymer*, vol. 42, pp. 3569-3580, 2001.
- [28] A. Jawad, "Removal of reactive red 4 dye using chitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: application of response surface methodology," *Science Letters*, vol. 14, pp. 96-108, 2020.
- [29] S. Wang, Y. Lu, X.-k. Ouyang, X. X. Liang, D. Yu, L.-Y. Yang, *et al.*, "Fabrication of chitosan-based MCS/ZnO@ Alg gel microspheres for efficient adsorption of As (V)," *International journal of biological macromolecules*, vol. 139, pp. 886-895, 2019.

- [30] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. Reghioua, and Z. M. Yaseen, "Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 163, pp. 756-765, 2020.
- [31] Q. Wang, Y. Wang, and L. Chen, "A green composite hydrogel based on cellulose and clay as efficient absorbent of colored organic effluent," *Carbohydrate polymers*, vol. 210, pp. 314-321, 2019.
- [32] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.
- [33] Y. Zheng, W. Yang, C. Wang, J. Hu, S. Fu, L. Dong, *et al.*, "Nanoparticles based on the complex of chitosan and polyaspartic acid sodium salt: preparation, characterization and the use for 5-fluorouracil delivery," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 67, pp. 621-631, 2007.
- [34] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Tunable Schiff's base-cross-linked chitosan composite for the removal of reactive red 120 dye: adsorption and mechanism study," *International journal of biological macromolecules*, vol. 142, pp. 741-732, 2020.
- [35] Y. Pan, W. Wang, C. Peng, K. Shi, Y. Luo, and X. Ji, "Novel hydrophobic polyvinyl alcohol-formaldehyde foams for organic solvents absorption and effective separation," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 660-669, 2014.
- [36] G. Crini, P.-M. Badot, G. A. Roberts, and E. Guibal, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*: Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [37] F. Zouaoui, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, N. Jaffrezic-Renault, N. Zine, and A. Errachid, "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 130, p. 115982, 2020.

- [38] J. V. H. Ramos, F. de Matos Morawski, T. M. H. Costa, S. L. P. Dias, E. V. Benvenuti, E. W. de Menezes, *et al.*, "Mesoporous chitosan/silica hybrid material applied for development of electrochemical sensor for paracetamol in presence of dopamine," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 217, pp. 109-118, 2015.
- [39] D. Cardon, "Natural dyes," *Sources, tradition, technology and science*, p. 26, 2007.
- [40] R. A. Crone, *A history of color: the evolution of theories of light and color*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] E. Gurr, *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*: Elsevier, 2012.
- [42] R. Belhosine, Ch. Elmokadem " Adsorption of textile dye from aqueous solution onto natural and activated illite-kaolin Clay: El-Oued," memoire master chemistry, 2020.
- [43] G. Schetty, "The Irgalan Dyes-Neutral-dyeing Metal-complex Dyes," *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 71, pp. 705-724, 1955.
- [44] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, A. Gürses, M. Açıkyıldız, *et al.*, "Dyes and pigments: their structure and properties," *Dyes and Pigments*, pp. 13-29, 2016.
- [45] F. Ben najji and F. Redhouani " L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural," , 2018.
- [46] Z. Soumia, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie," GUELMA, 2015.
- [47] M. A. Ahmed, Y. A. Eltahir, and H. A. Saeed, "Eco-friendly utilization of banana plant extract for dyeing of textile materials and related purposes: a review," *Int J Recent Sci Res*, vol. 9, pp. 26465-26473, 2018.
- [48] B. Simončič and M. Kert, "Influence of the chemical structure of dyes and surfactants on their interactions in binary and ternary mixture," *Dyes and pigments*, vol. 76, pp. 104-112, 2008.

- [49] E. Rápó and S. Tonk, "Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021)," *Molecules*, vol. 26, p. 5419, 2021.
- [50] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*: John Wiley & Sons, 2007.
- [51] G. Samira, "Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau," Université Badji Mokhtar, 2015.
- [52] S. C. Ameta and R. Ameta, *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology*: Academic press, 2018.
- [53] P. Pal, *Industrial water treatment process technology*: Butterworth-Heinemann, 2017.
- [54] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 177, pp. 70-80, 2010.
- [55] G. A. Somorjai and Y. Li, *Introduction to surface chemistry and catalysis*: John Wiley & Sons, 2010.
- [56] D. ATIA and A. ZOBEIDI, "An investigation into the mineralogical and physicochemical characterization of El-Oued (Algeria) clay."
- [57] T. CHOUCANE, "Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques," Université Badji Mokhtar de Annaba, 2010.
- [58] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes " Mémoire de magister, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [59] M. I. Boughaita, "Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants," Thèse doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda Faculté de Technologie ... , 2017.
- [60] H.-L. Liu, B.-Y. Chen, Y.-W. Lan, and Y.-C. Cheng, "Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*," *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, pp. 195-201, 2004.

- [61] A. Y. Dursun and C. S. Kalayci, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin," *Journal of hazardous materials*, vol. 123, pp. 151-157, 2005.
- [62] Y. Ho, J. Porter, and G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems," *Water, air, and soil pollution*, vol. 141, pp. 1-33, 2002.
- [63] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, and I. M. Mishra, "Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Chemosphere*, vol. 61, pp. 492-501, 2005.
- [64] F. Al Mardini, "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles," *Université de Poitiers (France)*, 2008.
- [65] M. Dubinin, "The equation of the characteristic curve of activated charcoal," in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, pp. 327-329, 1947 .
- [66] U. d'Oran, "KADI Samir," Université de Mostaganem, 2013.
- [67] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*: Butterworth, 2018.
- [68] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry* vol. 3: Macmillan, 2001.

الفصل الثالث:

الطرق الأمثلية

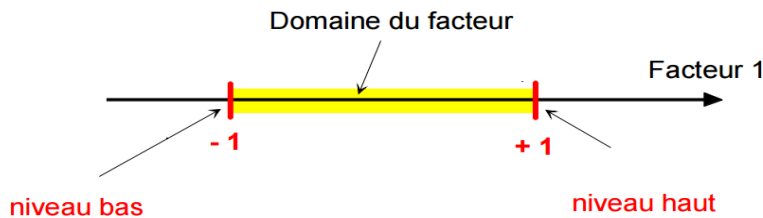
**Methods of Optimization**

## III - 1 - تمهيد

تصميم التجارب هو عبارة عن مجموعة خطوات متبعة بهدف جمع البيانات أو المعلومات وتحليلها إحصائياً، بالإضافة إلى الوصول إلى استنتاجات يمكن تعميمها للاستفادة منها، وتسمح هذه التجارب بتطبيق الطرق الإحصائية في التجربة العلمية واستغلال الإمكانيات المتاحة لوضع أنسب التصميمات التجريبية على أساس علمي سليم لمحاولة التقليل من الخطأ التجريبي، إن الغرض من التصميم الحديث للتجارب تقدير وتقليل الخطأ التجريبي والقيام بالاختبارات والتقديرات المطلوبة في البحث واستعنا في تجاربنا ببرنامج (Design-Expert 13) لتصميم التجارب وتحليلها ونمذجتها .

وفي هذا الفرع من العلوم تدرج مصطلحات جديدة وغير مألوفة لهذا إرتأينا تقديمها لتعم الفائدة [2،1]:

- أ. التصميم (Design): هو تخطيط بحثي لاجراء تجربة معينة للحصول على بيانات يمكن تحليله والتوصل الى استنتاج معين.
- ب. التحليل (Analysis): وتشمل طريقه جمع البيانات وترتيبها واختزلها ثم اجراء الاختبارات الإحصائية معينة يستعان بها لإتخاذ القرارات بخصوص الاهداف التي صممت للتجربة لدرستها.
- ت. التجربة (Experiment): وهو وسيلة لاختبار الفرضية والكشف عن العلاقة بين المتغيرات.
- ث. المعالجات (Treatments): وهو المعالم الذي تم تطبيقها في الوحدات التجريبية بهدف الوصول الى أفضل مستوى منها ويراعى ان توزع هذه المعالجات بشكل عشوائي.
- ج. مستوى العامل أو المتغير (Factor level): ينحصر مجال تغيير المعامل بين نهايتين صغرى وكبرى ويمز لها بالرمز (-1) و (+1)



الشكل (III-1): فضاء التجارب [2،1]

وتعد منهجية استجابة السطح (RSM) من أهم الطرق المستخدمة في هذا المجال.

### III -2- منهجية استجابة السطح (Response Surface Methodology)

منهجية استجابة السطح (RSM) هي عبارة عن مجموعة من التقنيات الإحصائية والرياضية المستعملة لنمذجة وتحسين التجارب العلمية، كما أن لها العديد من التطبيقات المهمة في تصميم وتطوير وصياغة منتجات جديدة، وتهدف هذه المنهجية إلى تحليل العلاقة بين المتغيرات المختلفة التي تؤثر على متغير استجابة معين، وتحديد القيم الأمثل لهذه المتغيرات التي تؤدي إلى تحسين الإستجابة المطلوبة [3].

#### III -2- 1- مبدأ منهجية استجابة السطح (RSM)

تعتمد منهجية استجابة السطح (RSM) على تصميم مجموعة من التجارب المختلفة، حيث يتم تغيير قيم المتغيرات المختلفة بشكل نظامي ومنهجي في كل تجربة، ويتم قياس الاستجابة في كل مرة. وبعد جمع البيانات، يتم تحليلها باستخدام تقنيات الإحصاء المختلفة، مثل تحليل الانحدار وتحليل الإنحدار العشوائي، وتستخدم هذه التقنيات لتقدير العلاقة بين المتغيرات والاستجابة، وتحديد القيم الأمثل للمتغيرات التي تؤدي إلى الإستجابة المطلوبة [4].

#### III -2- 2- مراحل النمذجة باستخدام RSM

##### أ- التخطيط التجريبي لمنهجية استجابة السطح (RSM)

للحصول على تخطيط تجريبي جيد، من المستحسن التقليل من عدد التجارب قدر المستطاع وهذا لتقليل احتياجات الحوسبة والتأخير وتكاليف التجربة، مما يسمح بتقليل تباين معاملات النموذج الرياضي المستخدم، والذي سيجعل أسطح الإستجابة المتحصل عليها أكثر دقة. يجب أن نحدد التصميم التجريبي الأنسب للحصول على التجارب المراد الوصول إليها. التخطيطات المستخدمة في إطار دراسة RSM هي تخطيطات تربيعية مثل تصميم التركيب المركزي (Central Composite Design - CCD) أو تصميم (Box-Behnken Design-BBD) [5].

##### ب- النمذجة لمنهجية استجابة السطح (RSM)

عند استخدام RSM نحاول ربط الاستجابة المستمرة Y (Optimizing) بعدد العوامل المؤثرة على عملية الاستجابة (K) باستخدام نموذج الإنحدار الخطي، والذي يمكن كتابته كالتالي [6]:

$$Y=f_B(X_1X_2.....X_k)$$

على الرغم من أن الشكل الدقيق لوظيفية الاستجابة  $f_B$  غير معروف، إلا أن التجربة توضح ذلك. يمكننا الحصول على تقريب جيد من خلال كثير الحدود. في حالة وجود عاملين، يكون نموذج الانحدار الخطي بالشكل:

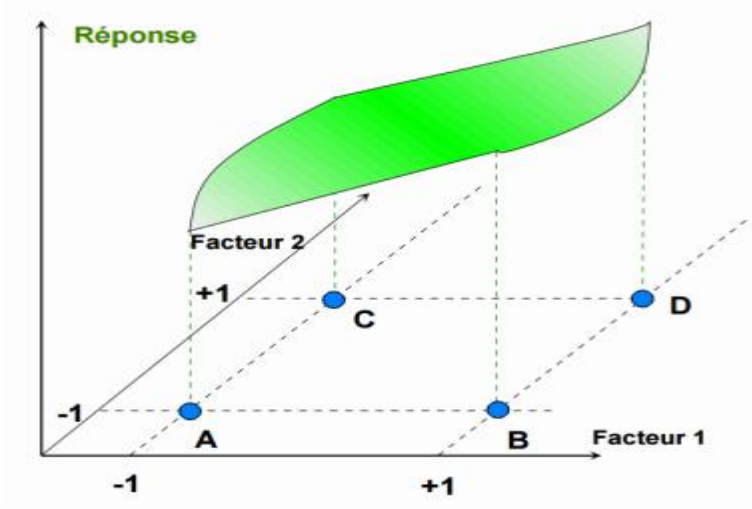
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

حيث: يتم استخدام المؤشرين  $i$  و  $j$  لتمثيل العدد المتغير، و  $\beta_0$  هو المعامل الثابت، تمثل  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  المعاملين الخطي والمربعي على التوالي. يشير  $\varepsilon$  إلى الخطأ العشوائي. تتوافق القيمتان  $X_i$  و  $X_j$  مع استجابة و القيم المشفرة للعوامل المستقلة  $(-1, 0, +1)$ .

### ج- تحليل التباين:

يسمى تحليل التباين "Analysis of variance"، عادة ما يتم اختصاره ب ANOVA. بشكل عام من حيث الانحدار، فإن مبدأ تحليل التباين هو تقسيم التباين الكلي إلى مكون عاملي يتعلق بمعادلة الانحدار أو النموذج المستخدم والمكون. يتم تمثيل المكونات العاملية المتبقية رياضياً بالمربعات المتوسطة، أي التباينات. وتتمثل ميزة تحليل التباين في القدرة على الاختبار المطلق لتأثير العوامل على الاختلافات في استجابة معينة [7].

ويكون سطح الاستجابة هندسياً كالتالي:



الشكل (III-2): سطح الاستجابة [7].

III - 3 - أنواع التصميمات:

أ- تصميم Doehler:

قام Doehler بتطوير تصميمه ( الصدفة المتظمة ) سنة 1970، ويتميز هذا التصميم ب  $n_0$  تجربة في مركز مجال التجارية و  $(K^2+2K)$  تجربة موزعة بشكل منتظم قدر الإمكان على سطح كرة نصف قطرها  $[8](1)$ . وظهر في البداية بهذا الشكل:

الجدول (III-1): تصميم Doehler [8].

N° point	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	...	X <sub>m-1</sub>	X <sub>m</sub>
1	0	0	0	...	0	0
2	1	0	0	...	0	0
3	0.5	0.866	0	...	0	0
4	0.5	0.289	0.816	...	0	0
.	.	.	.	...	.	.
.	.	.	.	...	.	.
m	0.5	0.289	0.204	...	$\sqrt{\frac{m}{2(m-1)}}$	0
m+1	0.5	0.289	0.204	...	$\sqrt{\frac{m}{2(m-1)m}}$	$\sqrt{\frac{m+1}{2m}}$

لتصميم Doehler مستويات غير متجانسة من المتغيرات، بعض المتغيرات خاضعة لقيود مثل التكلفة مثلاً أو عندما يكون من المهم دراسة متغيرات على مستويات رئيسية وثانوية.

في هذا التصميم نلاحظ أن المسافة الفاصلة بين كل مستويين في مجال المتغير ليست موحدة وثابتة كما في تصميم (BBD)، وفيه تمثل النقطة المركزية محاطة بست نقاط، وهذا بالنسبة لثلاث متغيرات، تتشكل ثماني سطوح، وتتشكل المستويات الأخرى اعتماداً على طريقة إسقاطها. التصميم غير

قابل للدوران إلا أنه يقدم بعض المزايا كاقترضاء نقاط تجريبية قليلة ( عدد التجارب يكون أقل ما يمكن )، كما يتميز هذا التصميم بكفاءة عالية

ب- التصميم المركب المركزي:

يرمز له بتصميم (CCD) والذي قدمه (Box and Wilson) في عام 1951، وهو التصميم الأكثر استخداما لبناء نماذج من الدرجة الثانية، وقد طرأت عليه الكثير من التغييرات لتطويره بسبب خصائصه، كما أنه له العديد من الاستخدامات في الجانب العلمي. يجمع هذا التصميم بين التصميم العامل الكامل (full factorial design) أو الجزئي (fractionalfactorial design)، مع نقاط بداية إضافية ونقطة واحدة على الأقل في مركز مجال التجارب [9].

**Central Composite Design**

Factors: 3 Replicates: 1  
 Base runs: 20 Total runs: 20  
 Base blocks: 1 Total blocks: 1

Two-level factorial: Full factorial

Cube points: 8  
 Center points in cube: 6  
 Axial points: 6  
 Center points in axial: 0

Alpha: 1,68179

**Design Table (randomized)**

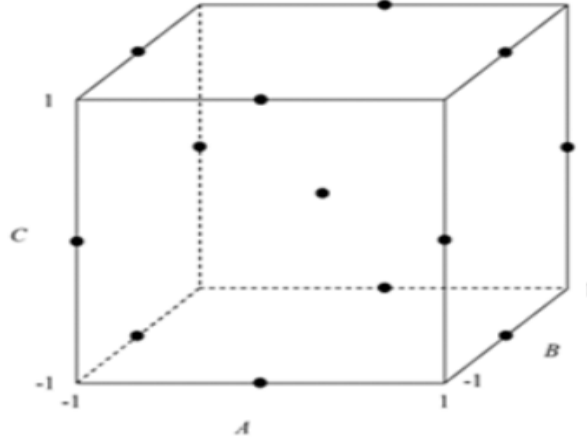
Run	Blk	A	B	C
1	1	0,000000	0,000000	0,000000
2	1	0,000000	0,000000	-1,681790
3	1	0,000000	0,000000	0,000000
4	1	0,000000	-1,681790	0,000000
5	1	-1,000000	-1,000000	0,000000
6	1	0,000000	0,000000	1,681790
7	1	-1,000000	-1,000000	-1,000000
8	1	-1,000000	-1,000000	0,000000
9	1	0,000000	0,000000	-1,000000
10	1	0,000000	0,000000	0,000000
11	1	0,000000	1,681790	0,000000
12	1	-1,000000	1,000000	0,000000
13	1	0,000000	0,000000	1,000000
14	1	0,000000	0,000000	0,000000
15	1	-1,000000	1,000000	-1,000000
16	1	-1,000000	1,000000	0,000000
17	1	-1,681790	0,000000	0,000000
18	1	-1,681790	0,000000	0,000000
19	1	0,000000	0,000000	0,000000
20	1	1,000000	-1,000000	1,000000

الشكل (III-3): تصميم (CCD) المقدم بواسطة (Minitab-15) [9].

ج- تصميم Box-behnken:

تم تطوير هذا التصميم من قبل (Box and Behnken)، يقدم هذا التصميم ثلاث مستويات ( $-1, 0, +1$ ) لكل متغير، وهي متساوية المسافات. كل النقاط باستثناء المركزية تقع على منتصف أضلاع المكعب داخل دائرة نصف قطرها (1)، لهذا نجد أن هذا التصميم متناظر وقابل للدوران،

بالإضافة إلى ذلك لا يحتوي هذا التصميم على أي نقاط عند رؤوس المكعب أو عند الحدود العليا والدنيا لكل متغير [6].



الشكل (III-4): الشكل الهندسي لتصميم (BBD) [6].

وهو تصميم بديل لتحسين الأساليب التحليلية وهو عبارة عن نموذج شائع لمعالجة الاستجابات المتعددة باستخدام دالة الرغبة (D) التي اقترحها درينجروسويك عام 1980، حيث يتم تحديد الشروط المثلى باستخدام هذه الدالة وبيانات سطح الاستجابة، ومنه يمكن تحديد القيم الدقيقة لكل متغير عند الشروط المثلى وبالتالي القيمة العظمى والدنيا للاستجابة حسب الحالة التي نريد بلوغها، كما يمكن التصميم بناء على نموذج رياضي للظاهرة المدروسة. هذا التصميم مفيد وفعال خاصة في الكيمياء عموماً وفي تحسين الشروط في الكروماتوغرافيا على وجه الخصوص تكمن مزايا هذا التصميم في كونه يغطي مساحة تجريبية معتبرة مع نقاط تجريبية ( عدد تجارب أقل ) مقارنة ب ( Full factorial design )، وهذا لأنه لا يحوي نقاط في الزوايا ومراكز أوجه السطوح الخارجية للمكعب، كما أنه مشابه لحد ما لتصميم المركب المركزي، لكنه يختلف عنه في مميزات أخرى، وليس له نقاط محورية موسعة لذلك يستخدم عوامل ثلاثية المستويات. هذا التصميم يسمح للباحثين بفهم التداخل أو التأثيرات التي تمكن من بناء النموذج بشكل أفضل . وهو التصميم الذي اعتمدنا عليه في دراستنا هذه [10].

### Box-Behnken Design

Factors: 3      Replicates: 1  
 Base runs: 15      Total runs: 15  
 Base blocks: 1      Total blocks: 1

Center points: 3

الشكل (III-5): تصميم (BBD) لثلاث متغيرات [10].

الجدول (III-2): تصميم (BBD) لثلاث متغيرات [10].

stdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	A	B	C
7	1	2	1	-1	0	1
13	2	0	1	0	0	0
11	3	2	1	0	-1	1
6	4	2	1	1	0	-1
10	5	2	1	0	1	-1
14	6	0	1	0	0	0
12	7	2	1	0	1	1
9	8	2	1	0	-1	-1
1	9	2	1	-1	-1	0
4	10	2	1	1	1	0
3	11	2	1	-1	1	0
8	12	2	1	1	0	1
2	13	2	1	1	-1	0
15	14	0	1	0	0	0
5	15	2	1	-1	0	-1

لتصميم (BBD) مزايا أفضل مقارنة ب (CCD) عموماً، خاصة عندما يكون عدد المتغيرات قليل، فهو يتطلب أقل عدد من التجارب لنفس الظاهرة المدروسة كما هو موضح في الجدول أدناه.

الجدول (III-3): مقارنة تصميم (BBD) و (CCD) [10].

Design		Factors								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Central Composite full	unblocked	13	20	31	52	90	152			
	blocked	14	20	30	54	90	160			
Central Composite half	unblocked				32	53	88	154		
	blocked				33	54	90	160		
Central composite quarter	unblocked							90	156	
	blocked							90	160	
Central Composite eighth	unblocked									158
	blocked									160
Box-Behnken	unblocked		15	27	46	54	62		130	170
	blocked			27	46	54	62		130	170

### III - 4- محاسن و مساوئ تصميم Box-behnken:

#### محاسن تصميم Box-behnken [6,11]:

- يعتبر أقل تكلفة مقارنة بالتصميمات الأخرى
- يحتوي على نقاط تصميم أقل
- لا تحتوي تصميم (BBD) على نقاط محورية، بالتالي يمكن التأكد من أن كل نقاط التصميم تقع داخل فضاء التجارب
- أكثر اقتصادا وفعالية من حيث عدد التجارب المطلوبة
- يضمن تصميم (BBD) عدم تعيين جميع العوامل على مستوياتها العلمية في نفس الوقت.
- مفيد في تجنب التجارب التي سيتم اجراؤها في ظروف صعبة والتي قد تنتج عنها نتائج غير مطلوبة
- يتطلب هذا التصميم عدد أقل من التجارب مقارنة بتصميم العامل التام أو المجرأ

#### مساوئ تصميم Box-behnken [6]:

- غير فعال في الحالات التي نود فيها معرفة الاستجابات العكسية.
- غير مناسب للتجارب المتسلسلة.

## III - 5 - تطبيقات منهجية سطح الإستجابة RSM [12]:

يمكن استخدام منهجية سطح الإستجابة في العديد من التطبيقات، مثل:

- عمليات الإنتاج وتحسين جودة المنتجات
- تحسين كفاءة العمليات الصناعية
- تحسين العمليات الزراعية والبيئية
- تحسين التصميم الهندسي للمنتجات والأجهزة والأنظمة
- استخدام تصميم (BBD) في المحاكاة.
- التحليل الكروماتوغرافي باستخدام تصميم (BBD) لتحسين شروط اجراء الكروماتوغرافيا

## المراجع الأجنبية:

- [1] Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, 2017.
- [2] Onyiah, L.C., *Design and analysis of experiments: classical and regression approaches with SAS*: CRC Press, 2008.
- [3] Anderson-Cook, C.M., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Journal of the American Statistical Association, vol. 97, pp. 1216, 2002.
- [4] Khuri, A.I., *Response surface methodology and related topics*: World scientific, 2006.
- [5] Khuri, A.I. and S. Mukhopadhyay, *Response surface methodology*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, vol. 2(2), pp. 128-149, 2010.
- [6] Kousha, M., et al., *Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae*. Chemical Engineering Journal, vol. 179, pp. 158-168, 2012.
- [7] Naik, A.B. and A.C. Reddy, *Optimization of tensile strength in TIG welding using the Taguchi method and analysis of variance (ANOVA)*. Thermal Science and Engineering Progress, vol. 8, pp. 327-339, 2018.
- [8] Edrissi, M., N.R. Asl, and B. Madjidi, *Interaction of mefenamic acid with cobalt (II) ions in aqueous media: evaluation via classic and response surface methods*. Turkish Journal of Chemistry, vol. 32, pp. 505-519, 2008.
- [9] Li, J., et al., *Medium optimization by combination of response surface methodology and desirability function: an application in glutamine production*. Applied microbiology and biotechnology, vol. 74, pp. 563-571, 2007.
- [10] Aziz, K., et al., *Enhanced biosorption of bisphenol A from wastewater using hydroxyapatite elaborated from fish scales and camel bone meal: A RSM BBD optimization approach*. Ceramics International, vol. 48(11), pp. 15811-15823, 2022.

[11] Wu, L., et al., Application of the Box–Behnken design to the optimization of process parameters in foam cup molding. *Expert Systems with Applications*, vol. 39(9), pp. 8059-8065, 2012.

[12] Yolmeh, M. and S.M. Jafari, *Applications of response surface methodology in the food industry processes*. *Food and Bioprocess Technology*, vol. 10(3), pp.413-433, 2017.

# الفصل الرابع: الأجهزة والطرق

#### IV -1- تمهيد:

في هذا الفصل سنقوم بوصف طريقة استخلاص الشيتوزان (CTS) من قشور الجمبري، ثم دراسة سلوك الامتزاز لصبغة أحمر الكونغو (CR) في المحاليل المائية بواسطة الشيتوزان المحسن بواسطة أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ ، و ابوكلورودين (ECH) كعامل للتشابك لزيادة الاستقرار الكيميائي وتفعيل خاصية الامتزاز . إضافة إلى ذلك فقد تم تطبيق تصميم إحصائي وهو Box Behnken Design (BBD) في منهجية سطح الاستجابة Response Surface Methodology (RSM) من أجل تحسين نسبة التحميل ( الشيتوزان مع أكسيد التيتانيوم) ( $TiO_2$ CTS) وتحديد العوامل الملائمة لعملية الامتزاز ( كمية المادة الممتزة، درجة الحموضة، زمن التلامس ودرجة الحرارة )، وكذلك متابعة نتائج الإتران لايزوتارم الامتزاز ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

#### IV-2- المواد والطرق المستخدمة في استخلاص الشيتوزان:

##### IV-2-1- المادة الخام

تم جمع العينات من مجموعة من بائعي الأسماك بولاية الوادي في المدة 15-30 /02/2023، ثم تمت تنقيتها من الشوائب وغسلها بالماء المقطر، وتركها لتجف في الفرن تحت درجة حرارة  $40^{\circ}C$ ، ثم طحنت العينة ووزنها لمعرفة الوزن الجاف. وفيما يلي التعريف العلمي والتصنيف الخاص بالجمبري:



الشكل (IV-1): صورة للجمبري (*Arusteus antennatu*)

Classification of shrimp shells:[1]	
Phylum	Arthropoda
Sub-phylum	Crustaceans
Class	Malacostraces
Subclass	Eumalacostraces
Super-order	Eucarids
Order	Decapods
Suborder	Dendrobranchiata
Superfamily	Penaeoides
Family	Aristaedes
Genus	Arusteus
Species	<i>Arusteus antennatu</i>



الشكل (2-IV): الصور تمثل قشور الجمبري (a) بعد الغسل، (b) أثناء التجفيف و (c) بعد الطحن

#### 2-2-IV المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الشيتوزان

الجدول (1-IV): المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الشيتوزان

الأدوات والأجهزة المستخدمة	المواد المستخدمة
جهاز التسخين و الرج المغناطيسي	HCl 1 % ( 0.32N )
جهاز الترشيح تحت الفراغ	NaOH ( 55% ، 5% )
ميزان إلكتروني حساس	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH متر	TiO <sub>2</sub>
مجفف	Epichlorohydrin (ECH)
جهاز XRD	
جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	
جهاز الماسح الضوئي الإلكتروني (SEM)	

#### 3-2-IV - اختيار عامل التعديل الكيميائي:

هناك العديد من الطرق لتحسين البنية السطحية للشيتوزان وتعزيز خواصه الكيميائية بالتعديل الكيميائي للشيتوزان، الذي يعتمد على تكوين روابط كيميائية لمجموعات وظيفية معينة للهيكل العام للشيتوزان مع عوامل تشابك عضوية، عبر تفاعل التشابك لتشكيل قواعد شيف [2،3]، حيث يعد عامل ايبوكلوردين (Epichlorohydrin-ECH) من أهمها. تعرف هذه المادة أيضا باسم كلورو ميثيل أوكزيان Chloromethyloxirane، وهي مادة سائلة عديمة اللون وقابلة للاشتعال، ورائحتها تشبه رائحة الكلوروفورم صيغتها الكيميائية C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO، ووزنها الجزيئي 92.52 g/mol درجة انصهارها 25.6 °C

درجة غليانها  $117.9^{\circ}\text{C}$  وغير قابلة للذوبان في الماء، ولكنها قابلة للامتزاج مع معظم المذيبات العضوية القطبية [4].

#### IV-2-4- إختيار عامل التعديل الفيزيائي:

تشتمل طريقة التعديل الفيزيائي بالإضافة المباشرة باستخدام مواد غير عضوية أو جزيئات نانوية، حيث يعد ثاني أكسيد التيتانيوم من أهمها. ثاني أكسيد التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم الرباعي هو أكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية ، وهو مادة رخيصة متوفرة بكثرة في الطبيعة، ثابتة كيميائياً ذات سطح كبير يساعدها في تجميع الأشعة فوق البنفسجية القادمة مع ضوء الشمس، وهذا يزيد في نشاطها الكيميائي الكهروضوئي بشكل لافت، وقد جعلتها هذه الميزة قادرة على تأدية دور المؤكسدات، يمتاز ثنائي أكسيد التيتانيوم بلونه الأبيض عديم الرائحة كثافته  $4.23 \text{ mg/cm}^3$  درجة انصهارها  $1870^{\circ}\text{C}$  [5].

#### IV-3- استخلاص الشيتوزان:

طريقة استخلاص الشيتوزان من القشريات البحرية المتبعة في هذا العمل وضعت بعد دراسة ومراجعة العديد من الأعمال السابقة، ليتم في الأخير تحديدها وهي في الحقيقة الطريقة المنجزة في عدة بحوث [1، 6، 7] مع بعض التعديلات، وهي تتم بأربع مراحل رئيسية: نزع العناصر المعدنية، والبروتينات، ونزع الملونات، ومن ثم نزع مجموعة الأستيل.

##### أ- نزع البروتينات (Deproteinization):

بهدف نزع البروتينات الموجودة تعالج العينة بمحلول (5%) NaOH بنسبة (1g:10 ml) عند درجة حرارة  $70^{\circ}\text{C}$  لمدة 3 ساعات بعدها رشحت العينة باستخدام قمع بوشنر وغسلت عدة مرات باستعمال الماء المقطر حتى الوصول إلى الحموضة المعتدلة.

##### ب- نزع المعادن (Demineralization):

تهدف هذه الخطوة لنزع المعادن الموجودة في قشور الجمبري حيث توضع الكتلة منزوعة البروتينات في محلول (5%) HCl (0.32N) بنسبة (1g:10 ml)، ثم توضع فوق جهاز الرج

المغناطيسي لمدة 24 ساعة و في درجة حرارة الغرفة في نهاية التفاعل تسترجع العينات بالترشيح ثم يتم غسلها جيدا بالماء المقطر للتخلص من آثار الحمض حتى الوصول إلى الحموضة المعتدلة.

#### ت- نزع الأصباغ ( Decolourisation):

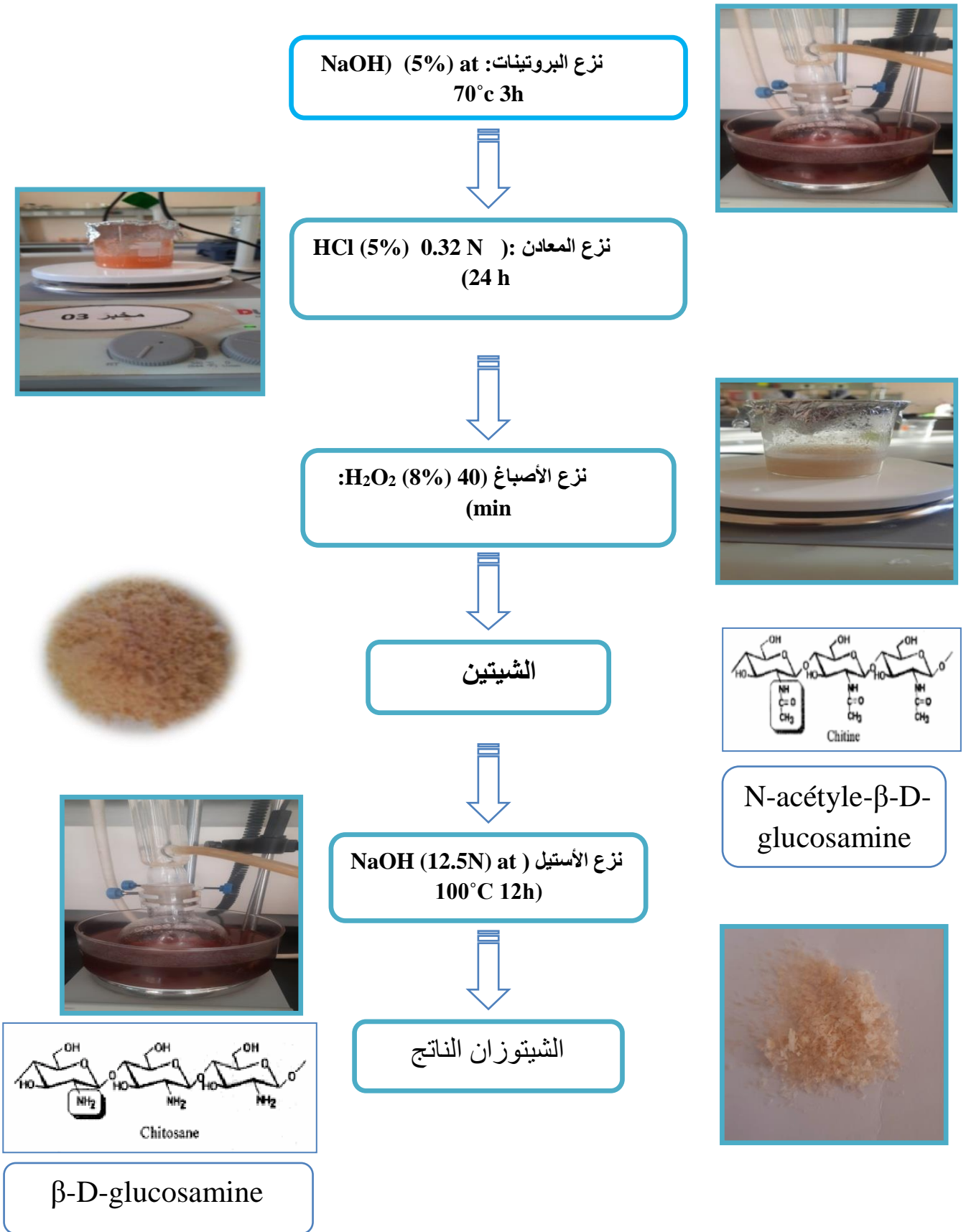
تتم هذه المرحلة بمعالجة بسيطة في محلول ( 8 % )  $H_2O_2$  عند درجة حرارة الغرفة لمدة 40 دقيقة، ثم يتم غسل العينة للتخلص من آثار الماء الأكسجيني.

#### ث- نزع الأستيل (Deacetylation):

ينتج عن الخطوات السابقة الشيتين لتحويله إلى الشيتوزان يتم معالجة الشيتين بمحلول ( NaOH ( 55 % ) 12.5N بنسبة 1:5 عند درجة حرارة  $100\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة، ثم يغسل بالماء المقطر حتى الوصول إلى  $\text{pH}=7$ .

تكرر هذه العملية مرتين فقط من أجل التأكد من عملية نزع الاستيل.

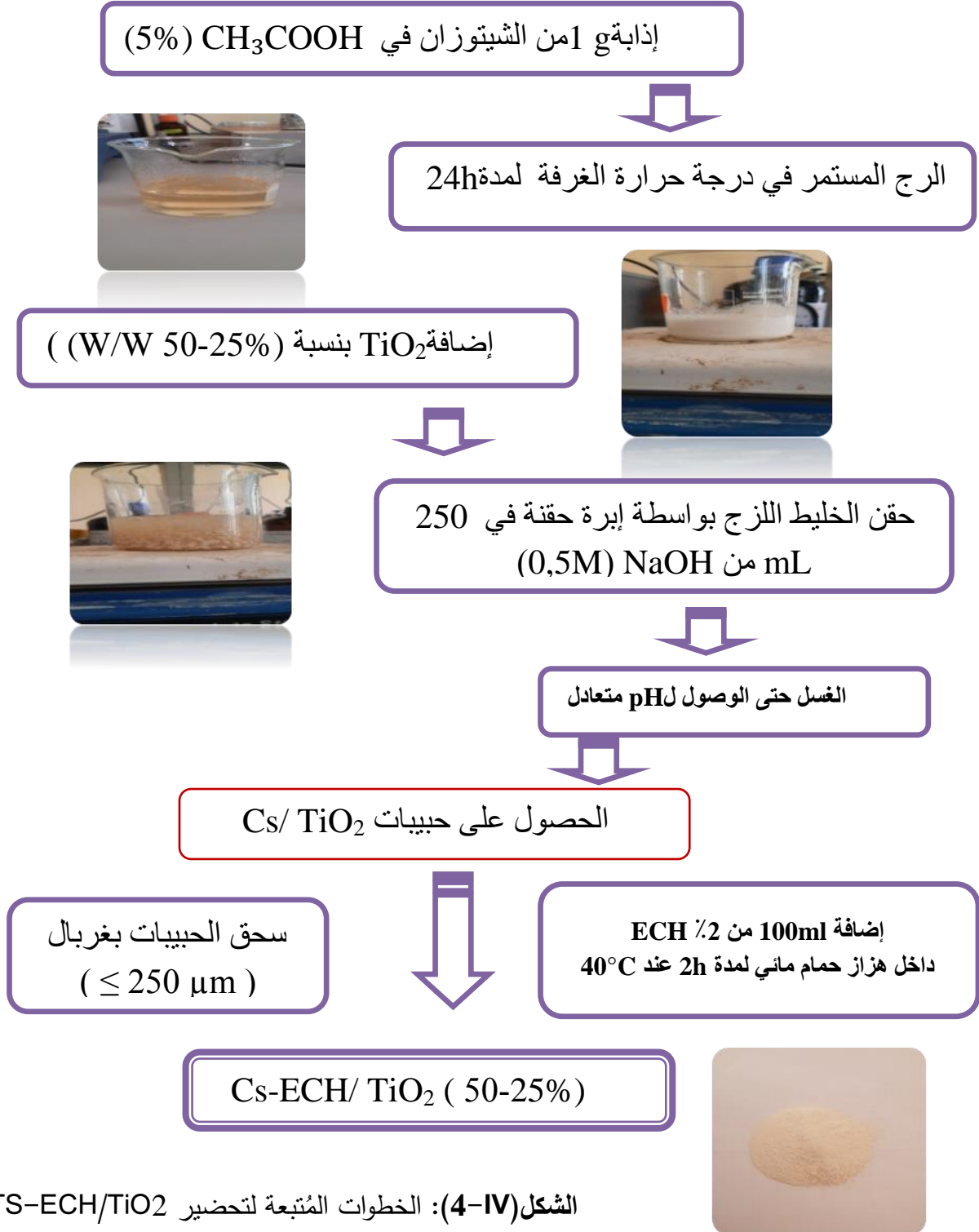
يمكن تلخيص هذه الخطوات في البروتوكول التجريبي التالي:



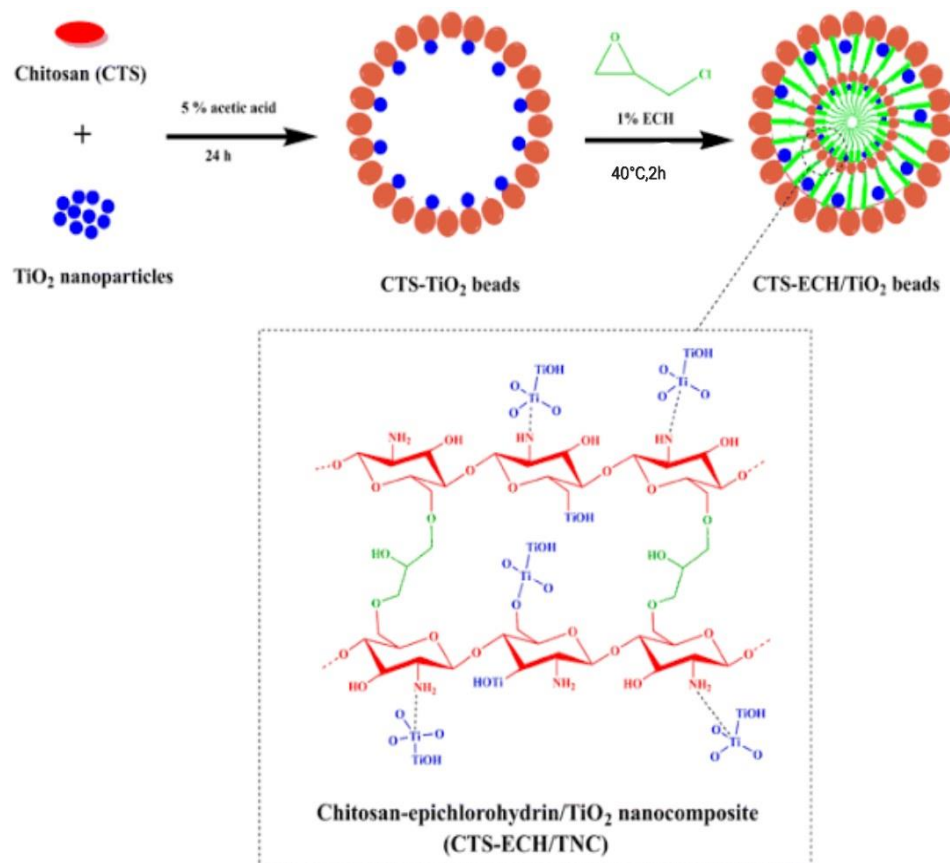
الشكل (3-IV): بروتوكول تجريبي لمراحل استخلاص الشيتوزان

4-IV- تحضير المادة المازة (CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>)

تم طريقة تحضير المادة المازة (CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>) إعتقاد على دراسة المُنجزة في البحث 98 ]  
ذلك تبعا للخطوات المُوضحة في الشكل (4-IV):



الشكل (4-IV): الخطوات المُتبعة لتحضير CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>



الشكل (IV-5): خطوات التوليف والهيكل المقترح ل CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>.

#### IV-5- دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة

تتميز المواد الخام والمادة المازة باستخدام التحاليل الكيميائية وفق للطرق القياسية التالية:

#### IV-5-1- مردود الإستخلاص ( Yield ):

تم تحديد مردود الاستخلاص بالعلاقة التالية حيث هي الكتلة الأولية للعينة و الكتلة المتحصل عليها بعد المعالجة .

$$\text{Yield}(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

#### IV-5-2- ذوبانية الشيتوزان:

لدراسة ذوبانية الشيتوزان، تم وضع 2g من المادة المستخلصة في محلول 20 مل (1ml من حمض الأسيتيك + 19ml من الماء) مع التحريك عند 750 دورة في الدقيقة لمدة ساعتين، في نهاية التفاعل تم فحص ما إذا تم إذابة المادة المستخلصة أم لا [10].

#### IV-5-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

هي تقنية لتحليل المواد الكيميائية وطريقة توصيف شائعة الاستخدام، ويتم استخدام هذه التقنية لتحديد هياكل بعض الجزئيات البسيطة والمجموعات الوظيفية في الجزئيات العضوية، كما توفر معلومات عن طبيعة الروابط الكيميائية [8]، حيث تم في هذه الدراسة تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FT - IR) بجهاز **Agilent و Technologies Cary 630 FTIR** ذلك من أجل فحص العينات المستخدمة في هذه الدراسة قبل و بعد الامتزاز لتحديد التغيرات الكيميائية التي طرأت عليها بكشف المجموعة الوظيفية في كل منها.



الشكل (IV-6): صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

#### IV-5-4- مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)

حيود الأشعة السينية هي طريقة للتوصيف الهيكلي، تطبق هذه الطريقة فقط على الوسائط البلورية التي لها خصائص الحالة البلورية أي الترتيب الدوري المنتظم، والغرض من هذا الوصف هو تحديد هيكل مساحيق العينات ودراسة خصائصها الهيكلية [11].

ومن أجل ذلك فحصت العينات المستخدمة في هذه الدراسة CTS -ECH/TiO<sub>2</sub>-50 تم استعمال جهاز (Miiflex600) مع إشعاع (Cu-ka) بطول موجة تم تسجيل الأطياف في درجة حرارة الغرفة ضمن نطاق 2) من 20° إلى 80° بمعدل مسح قدره (0.02°) في (S<sup>-1</sup>) ومن ثم حساب درجة التبلور (cr%) لكل العينات بواسطة المعادلة التالية :

$$\%cr = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100$$

I<sub>200</sub> : شدة الحيود عند (2θ = 22-23)

I<sub>am</sub> : شدة الحيود عند (2θ = 16-20)

#### IV-5-5- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تمت دراسة البنية المجهرية للماز بغرض تحديد تأثير المعالجة الكيميائية عليها عن طريق فحصها بالمجهر الإلكتروني (SEM/EDX) باستخدام الجهاز (Phenom prox) كما تم تحديد العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب العينات قبل وبعد الامتزاز.



الشكل (IV-7): المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

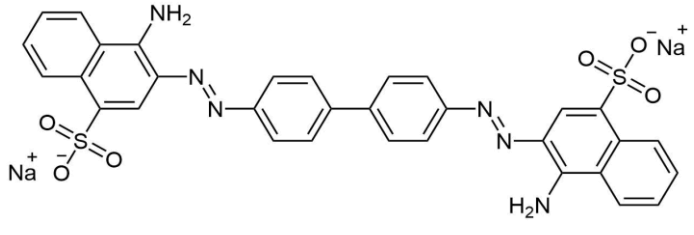
#### IV-6- خطوات تطبيق تقنية الامتزاز

##### IV-6-1- اختيار الصبغة:

تم اختيار الصبغة الأنيونية أحمر الكونغو (CR) وفقا للخصائص التالية الجدول (IV-2):

الجدول (IV-2): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أحمر الكونغو [12]

احمر الكونغو	الاسم الشائع
1- Naphthalene 4'-, 1'-biphenyl)- 4,3'- [(1, 3-sulfonic acid 1-diazenediyl)] bis [4amino-,diylbis (2 sodium salt (1:2)]	الاسم النظامي
Congo Red	الاسم الشائع
صبغة أزو (أيونية)	النوع

	بنيته الجزيئية
M= 6 96,66 g / mol	الكتلة المولية
C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	الصيغة الاجمالية
25°C عند 0,995 g.cm <sup>-3</sup>	الكثافة
أزرق عند (pH=3) وأحمر عند (pH=5)	اللون
495nm	الطول الموجي الأعظمي (λ <sub>max</sub> )

أ- تحضير المحلول القياسي لأحمر الكونغو

يتم في هذه التجربة تحضير محلول أحمر الكونغو بتركيز 500 ppm وتحديد المنحنى القياسي.

الجدول (3-IV): الأدوات والأجهزة المستعملة في عملية الامتزاز

الأجهزة المستعملة	المواد
ميزان حساس	CTS-ECH/TiO <sub>2</sub> (0-25-50%)
جهاز الرج المغناطيسي	صبغة أحمر الكونغو (CR)
حمام مائي هزاز	ماء مقطر
الطرد المركزي	H Cl (0.01M)
جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية - UV	NaOH (0.01M)
Vis	محلول NaCl (0.01M)
pH metre	



الشكل (8-IV): صور فوتوغرافية لمسحوق أحمر الكونغو.

ب- طريقة تحضير المحلول:

تم وزن 250 mg من صبغة أحمر الكونغو (CR)، يضاف لها حجم 500ml ماء مقطر مع رجه لمدة 5-10 min للتأكد من ذوبان الصبغة. نقوم بتحضير محاليل معلومة التركيز تتراوح ما بين (0.4-20ppm) انطلاقاً من محلول الأم. ثم تم تحديد الطول الموجي الأعظمي وذلك بتمرير محلول أحمر الكونغو في جهاز UV-vis لقياس طيف الامتصاص في المدى المرئي (380-750 نانومتر).

IV-6-2- تحديد منحنى المعايرة:

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية احادي الشعاع من النوع (SECOMAN PRIM) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda_{max}=495nm$ ) وتغيير التركيز الابتدائي ، نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

IV-6-3- مبدأ عمل جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) على أن أي محلول ملون يعبره شعاع من الضوء يمر بالمحلول، و كمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المراد تحليله. كما هو موضح في قانون بير-لامبرت [13]

$$A=(I/I_0)= \epsilon. L. C$$

حيث:

A: الامتصاصية.

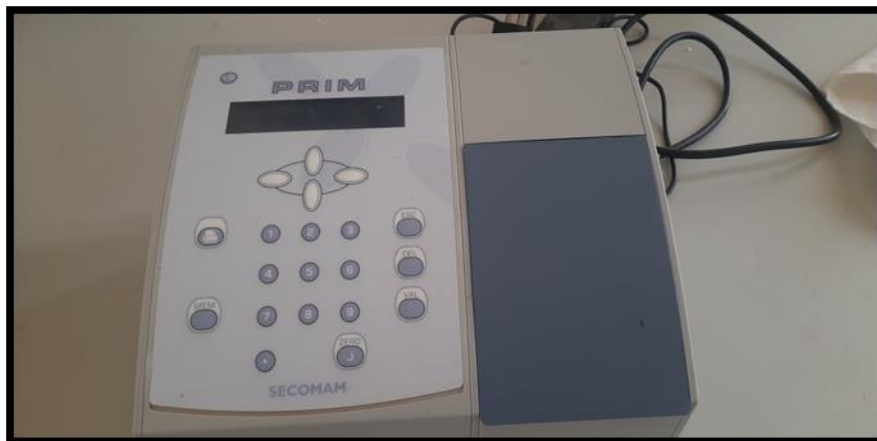
I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة

$I_0$ : شدة الحزمة الضوئية احادية الطور الموجي الساقطة

$\epsilon$ : معامل الامتصاصية الجزيئي ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ )

L : سمك الخلية المرجعية

C : تركيز المحلول ( $mol/l$ )



الشكل (IV-9): صورة لجهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)

#### IV-7 - الامتزاز بطريقة الدفعات

تم امتزاز صبغة (CR) من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث استعملت نسب تحميل (m/m) (% 0- 25 -50) من (CTS-ECH /TiO<sub>2</sub>) لكل (100ml) من محلول الصبغة و بعد الرج باستعمال حمام مائي هزاز من نوع (Shaking Water Bath) لفترات محددة تم فصل الصبغة عن طريق جهاز الطرد المركزي (SIGMA 2-16KL) بسرعة (1500 rpm) لمدة دقيقتين وبعدها تم قياس امتصاصية الراشح باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية عند الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda_{max}$ ) ومنه حساب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع الى منحنى المعايرة.



الشكل (IV-10): حمام مائي هزاز المستعمل في عملية الامتزاز.

8-IV- نمذجة باستعمال برنامج منهجية استجابة السطح ( Response Surface

(Methodology

تم إجراء اختبار أولي من أجل تحديد العوامل المؤثرة الرئيسية ونطاق عملها .بعد ذلك، أربعة متغيرات مستقلة وهي A التحميل (0-50%)، B: جرعة الممتزات (1g - 0.04 g)، C: درجة الحموضة (pH: 4-10)، D: درجة الحرارة (30-50 °C)، E: الوقت (10-60 min). تم تحسينها باستخدام تصميم Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة Response Surface Methodology.(RSM)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$

حيث تمثل Y هو الاستجابة المتوقعة لإزالة صبغة (CR%)؛ والمتغيرات المستقلة المشفرة.

$\beta_0$  وهو ثابت، و  $\beta_i$  و  $\beta_{ii}$  وهي المعاملات الخطية والتربيعية للمتغيرات المستقلة، على التوالي. وفقاً ل

BBD، تم تنفيذ 46 تجربة بثلاثة مستويات وخمسة معاملات على إزالة صبغة CR باستخدام المادة المازة ECH/TiO<sub>2</sub> -CTS.

الجدول (4-IV): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD

Codes	Variables	Level 1(-1)	Level 2 (0)	Level 3 (+1)
A	Loading (%)	0	25	50
B	Adsorbent dose(g)	0.04	0.07	0.1
C	pH	4	7	10
D	Temperature (°C)	30	40	50
E	Time (min)	10	35	60

**Regular Two-Level Factorial Design**

Design for 2 to 21 factors where each factor is set to 2 levels. Useful for estimating interactions. Fractional factorials can be used for screening many factors to find coding represents the design resolution: Green (Characterization) = Res V or H, IV, and Red (Ruggedness testing) = Res III.

Replicates: 1 Blocks: 1 Center points per block: 0

	2	3	4	5	6	
4	2 <sup>2</sup>	2 <sup>3-1</sup> <sub>III</sub>				
8		2 <sup>3</sup>	2 <sup>4-1</sup> <sub>IV</sub>	2 <sup>5-2</sup> <sub>III</sub>	2 <sup>6-3</sup> <sub>III</sub>	2
16			2 <sup>4</sup>	2 <sup>5-1</sup> <sub>V</sub>	2 <sup>6-2</sup> <sub>IV</sub>	2
32				2 <sup>5</sup>	2 <sup>6-1</sup> <sub>VI</sub>	2

**Box-Behnken Design**

Each numeric factor is set to 3 levels. If categorical factors are added, the Box-Behnken design will be duplicated for every combination of the categorical factor levels. These designs have fewer runs than 3-Level Factorials.

Numeric factors: 5 (3 to 21) Horizontal

Categorical factors: 2 (0 to 10) Vertical

	Name	Units	Low	High
A [Numeric]	Loading	%	0	50
B [Numeric]	Dose	g	0,1	0,04
C [Numeric]	Temp	°C	30	50
D [Numeric]	Time	min	10	60
E [Numeric]	pH	-	4	10

Blocks: 1

Center points per block: 6 (0 to 1000) 46 Runs

الشكل (11-IV): صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة (RSM)

### 9-IV- تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة

لإيجاد قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع

إلى منحنى المعايرة حسب المعادلات الآتية:

$$\text{Adsorption \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$q_e$ : السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

$C_i$ : التركيز الابتدائي لصبغة C.V بوحدة ( mg/L )

$C_e$ : التركيز النهائي لصبغة C.V بوحدة (mg/L)

$V$ : حجم محلول الصبغة (L).

$m$ : كتلة المادة المازة (g).

#### IV-10- دراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز:

##### IV-10-1- دراسة تأثير تركيز الصبغة:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على عملية الامتزاز وذلك بأخذ ستة أربينات حجم 250 ml ثم وضع 100 ml من محلول الصبغة بتركيز مختلفة (300-50 mg/l) مع 0.07mg لمدة زمنية من (10-60 دقيقة) وعند درجة حرارة 50°C وفي pH = 7. حيث كل 10 دقائق يؤخذ حجم معين من كل عينة ويوضع في الطرد المركزي ثم تقاس امتصاصية الراشح الشكل (IV-12): صور فوتوغرافية توضح المحاليل (CR) مع المادة المازة 50%-CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>.

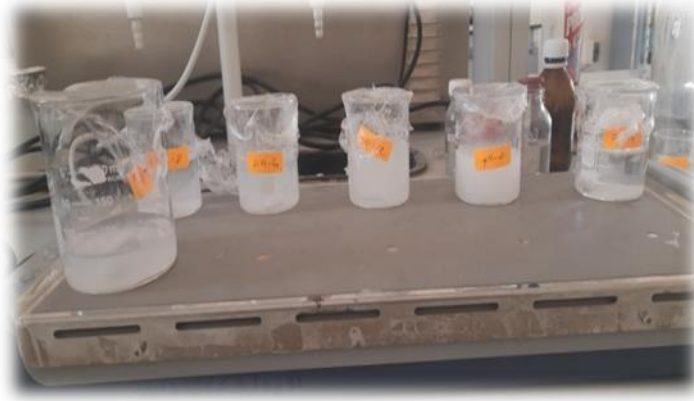
##### IV-10-2- دراسة تأثير درجة الحرارة:

بنفس الخطوة السابقة مع تثبيت تركيز الصبغة 50mg/l و زمن الرج 35 min وعند pH = 7 تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز محلول وأجريت الدراسة عند درجات حرارة تراوحت ما بين (30-60°C) باستعمال حمام مائي هزاز. وكل مرة نقوم بحساب قيمة السعة الوزنية للمادة الممتزة ( $q_e$ ).

##### IV-10-3- دراسة تأثير الدالة الحامضية:

يتم قياس شحنة النقطة صفر ( $pH_{pzc}$ )، وهي النقطة التي يكون عندها صافي شحنة المادة الممتصة صفرا. استخدمت الطريقة المعتمدة في المرجع [14]، عن طريق إضافة المادة الصلبة لتحديد شحنة النقطة الصفيرية للمادة المازة. حيث تم إضافة كمية 0.07g من 50%-CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> إلى كل بيشر يحتوي على 50 ml من محلول NaCl (0.01N) تم تعديل الرقم الهيدروجيني الأولى في

نطاقات (11-3) بواسطة محلول NaOH(0.1N) و HCl (0.1N) تم وضع المحلول في مخلط مغناطيسي لمدة ليلة كاملة ، تم تسجيل الرقم الهيدروجيني النهائي.



الشكل (IV-13): صور فوتوغرافية توضح قياس شحنة النقطة صفر (pH<sub>PZC</sub>)

#### 11-IV-11- تعيين ايزوتارم الامتزاز:

لتفسير ظاهرة امتزاز (CR) على عينة الدراسة، غالباً ما يستخدم ايزوتارم الامتزاز باعتباره عاملاً مهماً لوصف الطريقة التي يمكن أن تتوزع بها الجزيئات الممتزة بين المرحلة السائلة والمرحلة الصلبة عندما تصل عملية الامتزاز إلى حالة توازن. حيث يتم التعبير عن نموذج الايزوتارم للامتزاز بالمعادلة الرياضية الخاصة بـ Freundlich و Temkin، Langmuir التي تحتوي على بعض العوامل الثابتة التي تصف خصائص السطح وتقارب الممتزات وتسمح لها بحساب أقصى سعة للامتزاز [15].

نموذج Freundlich هو نموذج تجريبي يأخذ في الاعتبار طاقات الامتصاصية غير المتجانسة على السطح الممتز، والمعادلة الخطية المُعبر عنها على النحو التالي [16]:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

وعند رسم  $\ln q_e$  مقابل  $\ln C_e$  نحصل على خط مستقيم له ميل والذي يكون مقياساً لشدة الإمتزاز أما تقاطع  $\ln k_f$  فيعتبر مقياساً لسعة الامتزاز.

نموذج Langmuir هو المعادلة الأكثر استخداماً، والذي يكتب الشكل الخطي على النحو التالي

: [18,17]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \times k_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

حيث ثابت Langmuir و تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها بالرسم وبالمقابل نحصل على خط مستقيم ميله:  $\frac{1}{q_{max}}$  وتقاطعته مع محور الترتيب:  $\frac{1}{K_L \times q_{max}}$ .

يفترض نموذج Temkin أن حرارة الامتصاص لجميع الجزيئات تتناقص خطياً مع زيادة تغطية السطح الممتز، يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية [19]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

حيث ثابت رابط التوازن (mol/l) و: ثابت الغازات المثالية ( $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) و T درجة الحرارة (K) ويمكن الحصول على  $K_T$  برسم  $q_e$  مقابل نحصل على خط مستقيم ميله  $\frac{RT}{b}$  وتقاطعته مع محور الترتيب  $\frac{RT \ln k_T}{b}$ .

أما بالنسبة لنموذج Dubinin–Radushkevich (D-R) يفترض آليتين محتملين (الفيزيائي أو الكيميائي) لعملية الامتزاز [55] يمكن وصف نموذج D-R بالمعادلة الخطية [19]:

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} (-\beta \epsilon^2)$$

حيث أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة و  $\beta$ : ثابت متعلق بالطاقة الامتزاز (E) و  $\epsilon$ : معامل بولاني و يعطى بالعلاقة:  $\epsilon = RT \ln \frac{1}{C_e}$ ، يمكن الحصول على الثوابت برسم  $\ln q_e$  مقابل  $\epsilon^2$ .

#### IV - 12 - دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية

تمت استخدام الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك التغيير في الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ \text{ kJ/mol}$ ) الأنتالبي ( $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) والانتروبي ( $\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K) لفهم طبيعة امتزاز صبغة (CR) على-CTS ECH/TiO<sub>2</sub>-50، وأجريت الدراسة بتأثير درجات الحرارة والتي تراوحت ما بين (30-50 °C) باستعمال حمام مائي هزاز، ثم حسب التركيز المتبقي وكمية المادة الممتزة.

$$K_d = \left( \frac{(C_i - C_t)}{C_t} \right) * \frac{V}{m} \left[ \frac{l}{g} \right]$$

استخدمت هذه النتائج استنادا لتطبيق معادلة «Vant Hoff equation»، حيث يتم تعيين قيمة

كمية الحرارة (الانتالبي) المصاحب لامتزاز ( $\Delta H^\circ$ ) برسم  $(\ln K_d) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  [20، 21]

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \text{Con.}$$

حيث:  $K_d$ : ثابت الاتزان،  $T$ : درجة الحرارة و  $R$ : ثابت الغازات المثالية  $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) فتم حسابها من المعادلة الآتية [22]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي ( $\Delta S^\circ$ ) من خلال تطبيق المعادلة الآتية:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

#### IV - 13- دراسة حركية الامتزاز

من أجل التحقيق في آلية الامتزاز، تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى (PFO) والدرجة الثانية (PSO) لاختبار البيانات التجريبية الديناميكية، يتم التعبير الخطي للنموذج الحركي للرتبة الأولى [23] بالعلاقة التالية:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t$$

يتم التعبير الخطي للنموذج الحركي للرتبة الثانية [24] بالعلاقة التالية:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2}$$

حيث تمثل  $K_1$ : ثابت نموذج الرتبة الأولى.

$K_2$ : تمثل ثابت نموذج الرتبة الثانية.

$t$ : الزمن.

$q_t$  و  $q_e$  تمثلان كمية المادة الممتزة عند الاتزان و عند الزمن  $t$  على التوالي.

## المراجع الأجنبية:

- [1] N. G. Kandile, H. T. Zaky, M. I. Mohamed, A. S. Nasr, and Y. G. Ali, "Extraction and characterization of chitosan from shrimp shells," *Open Journal of Organic Polymer Materials*, vol. 8, pp. 33-42, 2018.
- [2] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.
- [3] Y. Zheng, W. Yang, C. Wang, J. Hu, S. Fu, L. Dong, *et al.*, "Nanoparticles based on the complex of chitosan and polyaspartic acid sodium salt: preparation, characterization and the use for 5-fluorouracil delivery," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 67, pp. 621-631, 2007.
- [4] I. A. Udoetok, R. M. Dimmick, L. D. Wilson, and J. V. Headley, "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution," *Carbohydrate polymers*, vol. 136, pp. 329-340, 2016.
- [5] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Visible-light-driven nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 117, pp. 67-75, 2005.
- [6] M. Ismail, A. R. El-Feky, E. Zaghloul, F. F. Madkour, A. Elnemr, and H. A. Ibrahim, "Extraction of chitosan from *Aristeus antennatus* shells as a prior for biodegradable plastic production," *Alfarama Journal of Basic & Applied Sciences*, vol. 4, pp. 155-170, 2023.
- [7] F. A. Ahing and N. Wid, "Extraction and characterization of chitosan from shrimp shell waste in Sabah," *Transactions on Science and Technology*, vol. 3, pp. 227-237, 2016.
- [8] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 624-637, 2020.
- [9] W. W. Ngah, M. Hanafiah, and S. Yong, "Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and

isotherm studies," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 65, pp. 18-24, 2008.

[10] T. M. M. Ways, W. M. Lau, and V. V. Khutoryanskiy, "Chitosan and its derivatives for application in mucoadhesive drug delivery systems," *Polymers*, vol. 10, p. 267, 2018.

[11] E. D. Sana, D. Djouadi, and S. Larbi, "Caractérisation des aérogels ZnO: Er élaborés dans différents milieux supercritiques," université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2018.

[12] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, "Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, pp. 354-364, 2009.

[13] S. GUESMIA, "L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE," 2015.

[14] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. Polovina, and B. Kaludierović, "Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth," *Carbon*, vol. 37, pp. 477-481, 1999.

[15] Z. Meçabih, S. Kacimi, and B. Bouchikhi, "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II)," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 19, pp. 23-31, 2006.

[16] Y. Ho, J. Porter, and G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems," *Water, air, and soil pollution*, vol. 141, pp. 33-1, 2002.

[17] H.-L. Liu, B.-Y. Chen, Y.-W. Lan, and Y.-C. Cheng, "Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*," *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, pp. 195-201, 2004.

[18] A. Y. Dursun and C. S. Kalayci, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin," *Journal of hazardous materials*, vol. 123, pp. 151-157, 2005.

[19] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, and I. M. Mishra, "Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Chemosphere*, vol. 61, pp. 492-501, 2005.

- 
- [20] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*: Butterworth, 2018.
- [21] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 624-637, 2020.
- [22] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry* vol. 3: Macmillan, 2001.
- [23] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe," *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [24] Y.-S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical engineering journal*, vol. 70, pp. 115-124, 1998.

**الفصل الخامس:**

**النتائج والمناقشة**

**V-1- تمهيد:**

يتم في هذا الفصل تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان (CTS) المستخلص و كذا للمركب (CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>)، قصد استغلاله في دراسة مدى إزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) من المحاليل المائية، وكذلك دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز وذلك بالاستعانة بتصميم Box – Behnken في برنامج نمذجة استجابة السطح (RSM) من أجل اختيار ظروف التحميل التي تحقق كمية امتزاز أفضل ودراسة الحالة التيرموديناميكية والحركية وايزوتارم الامتزاز.

**V-2- تحليل نتائج تحضير الشيتوزان (Chitosan)**

**V-2-1- نتائج الاستخلاص:**

قمنا بتجربة العديد من الطرق لاستخلاص الشيتوزان المذكورة في الفصل الرابع وتم الحصول على النتائج التالية: حيث تم استخلاص 2g من الشيتوزان انطلاقا من كتلة قدرها 6 g من قشور الجمبري.

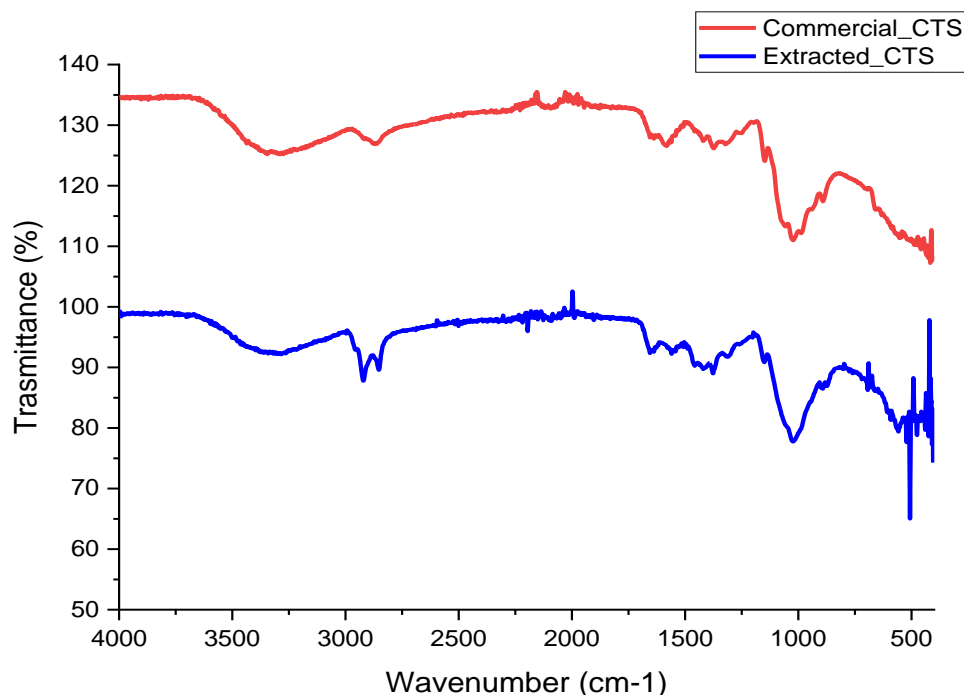
$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

$$R\% = \frac{2}{6} \times 100 = 33\%$$

تعتبر قيمة المردود والتي تقارب % 33 مقبولة نسبيا، والقابلة للارتفاع بتحسين الظروف التجريبية.

**V-2-2- دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء للشيتوزان المستخلص**

تعد تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) مناسبة لدراسة تأثير مختلف مراحل الاستخلاص والتعرف على نجاعة الاستخلاص ومدى نقاوة المادة المستخلصة، ويتم هذا كله بتتبع الوظائف الكيميائية المعبر عنها بالقمم في الأطياف.



الشكل (1-5): طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للشيتوزان التجاري والمستخلص

نلاحظ من خلال مقارنة الطيفين (FT-IR) للشيتوزان التجاري والمستخلص ما يلي:

- إشارة عريضة عند حوالي  $3200-3550\text{ cm}^{-1}$  تفسر وجود المجموعة OH الكحولية الاليفاتية الخاصة بكل من الحلقة السداسية الجلوكوزيدية للشيتوزان [1]
- عصابة امتصاص ذات رأسين عند  $2850\text{ cm}^{-1}$  تدل على المجموعة الحرة  $\text{NH}_2$  للأمين الأولي.
- عصابة امتصاص عند  $1020\text{ cm}^{-1}$  تميز الرابطة الجليكوزيدية  $\beta(1-4)$  والتي تعود لاهتزاز الروابط C-O-C و C-O-C [2].
- نلاحظ تطابق واضح بين الطيفين، باستثناء العصابة عند  $2890-2850\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود إلى مجموعة الأمين، حيث تظهر حادة ذات رأسين في الشيتوزان المستخلص، بينما تكون أقل حدة في الشيتوزان التجاري، وهذا يعود إلى اختلاف درجة نزع الأستيل (DDA) [3].

### 3-2-V - دراسة ذوبانية الشيتوزان المستخلص

عندما تم وضع كتلة من الشيتوزان المستخلص مع حجم من حمض الاستيك (1%) مع الرج لفترة قصيرة لوحظ ذوبان الشيتوزان وتشكل خليط لزج، وهذا ما يثبت أن الشيتوزان يذوب في الأحماض المخففة [4].

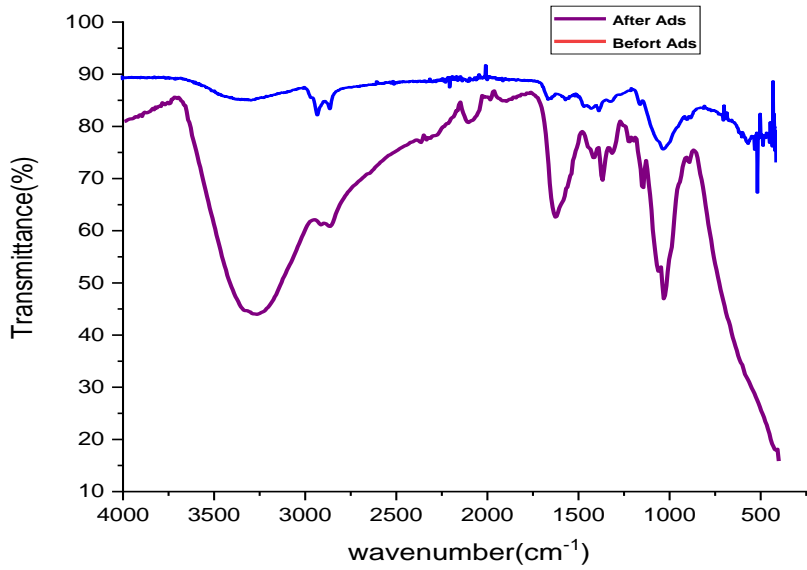
2-V - خصائص Cs-ECH/TiO<sub>2</sub>

## 1-2-V - التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

يسمح لنا طيف الأشعة تحت الحمراء بالتعرف على أبرز المجموعات الوظيفية في العينة المدروسة حيث يعطينا معلومات عن الوظائف الموجودة قبل وبعد الامتزاز، وذلك حسب مجال العدد الموجي الخاص والمميز لكل مجموعة وظيفية.

تم تقديم أطياف FTIR لـ CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 و CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 بعد امتزاز صبغة CR في الشكل (2-V). يعرض طيف FTIR الخاص بـ CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 قمم مميزة عند حوالي 3400cm<sup>-1</sup> و 1650 cm<sup>-1</sup> و 1340 cm<sup>-1</sup> لتمديد اهتزاز قمم O - H و N - H و C-N، على التوالي [3]. تتوافق القمم عند حوالي 1059 cm<sup>-1</sup> و 1024 cm<sup>-1</sup> مع اهتزاز ممتد لروابط C-O-C و C-O على التوالي، مما يشير إلى أن ECH يتفاعل مع ذرات الكربون لمجموعات الهيدروكسيل في CTS لتشكيل روابط تساهمية، مما تسبب في فتح حلقة الإيبوكسيد من ECH وإطلاق ذرة الكلور [5]. يتم تخصيص ذروة القمم عند حوالي 700-500 cm<sup>-1</sup> للاهتزاز المنحني لرابطة Ti-O-Ti، بينما القمم عند 2920 cm<sup>-1</sup> و 3400 cm<sup>-1</sup> تقابل O - H لسطح ثاني أكسيد التيتانيوم [6]. تشير هذه القمم إلى التفاعل المحتمل بين TiO<sub>2</sub> والمجموعات الوظيفية (-NH<sub>2</sub>) و (-OH) لـ CTS. يُظهر طيف FTIR بعد امتزاز صبغة CR ظهور ذروة جديدة عند 1450cm<sup>-1</sup> تقريباً والتي يمكن أن تُعزى إلى الحلقة العطرية المتعددة (C=C) و الذروة 1624 cm<sup>-1</sup> تعود إلى (N=N) و كذا عند 1022 cm<sup>-1</sup> التي تعود إلى (S=O) هذه العصابات خاصة بصبغة CR الممتصة على سطح

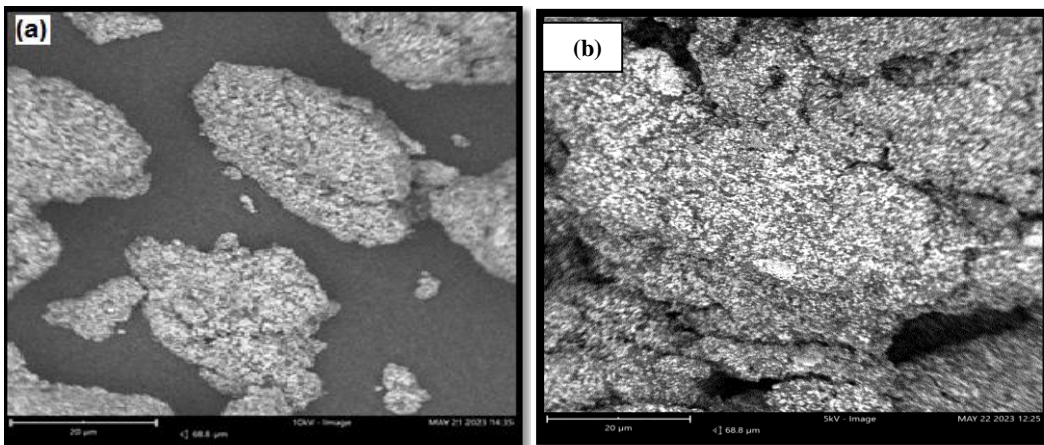
. CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50



الشكل (2- $V$ ): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب ل CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 قبل وبعد امتزاز صبغة CR.

### 2-2- $V$ - التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

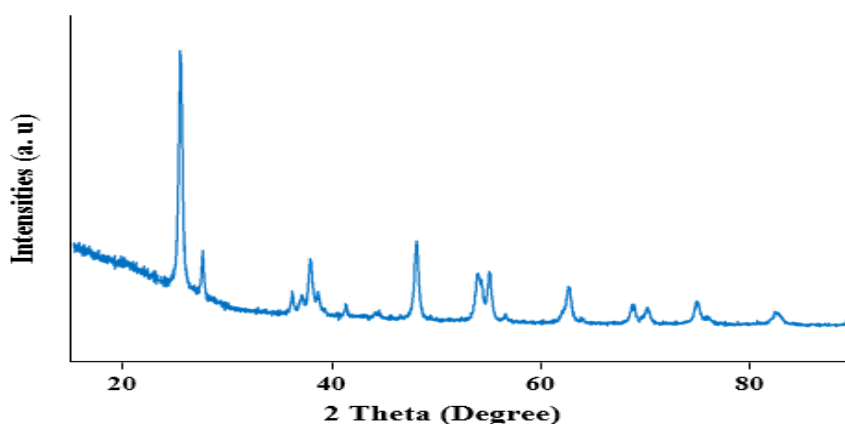
تظهر الصورة (A) في الشكل (3- $V$ ) مجموعات من أحجام وأبعاد مختلفة مع حواف غير منتظمة ووجود فراغات بين جزيئات المركب CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50، أما بالنسبة للصورة (B) نلاحظ عدم ظهور الفراغات بين الجزيئات، وهذا دليل على امتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR).



الشكل (3- $V$ ): (A) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للمركب CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 قبل الامتزاز و (B) المركب بعد امتزاز صبغة أحمر الكونغو.

### V-2-3- تحليل مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)

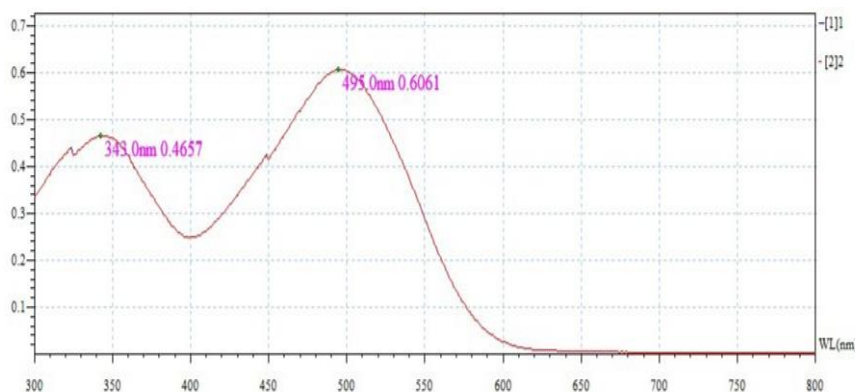
تم إعطاء نموذج XRD لـ (CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50) الشكل (V-4) وأظهر العديد من القمم الحادة والتميزة التي لوحظت عند  $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 62^\circ, 68^\circ, 74^\circ, 82^\circ$ . تعكس هذه القمم أن مركب CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 له درجة تبلور عالية ويؤكد على دمج TiO<sub>2</sub> في الشيتوزان. يمكن أن تُعزى تبلور CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50 إلى الترابط الهيدروجيني بين الجزيئات وداخل الجزيئات [5].



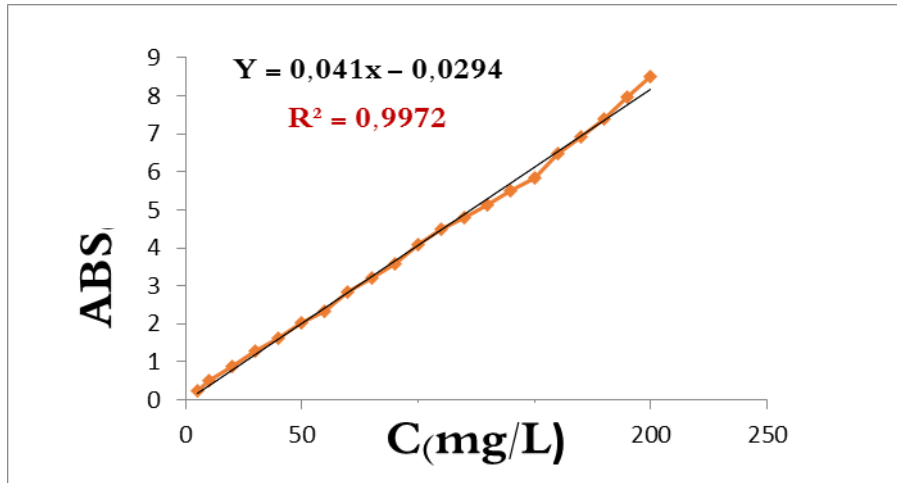
الشكل (V-4): مطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لـ CTS-ECH / TiO<sub>2</sub>-50.

### V-3- تحديد الطول الموجي الأعظم والمنحى الشاهد لصبغة CR:

عند تحديد امتصاص CR بدلالة طول الموجة، تم ملاحظة ذروة في حدود 495nm كما في الشكل أسفله، لذا تم تحديد الطول الموجي الأعظم  $\lambda_{max}$  لصبغة (CR) 495nm.



الشكل (V-5): الطول الموجي الأعظم  $\lambda_{max}$  لصبغة (CR).



الشكل (IV - 6): المنحنى الشاهد لصبغة CR.

#### 4-V - النمذجة باستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM):

تم تقييم التأثيرات الفردية والتفاعلية لمتغيرات الإدخال مثل التحميل (A) وجرعة الممتزات (B) ودرجة الحموضة (C) ودرجة الحرارة (E) ووقت الاتصال (D) على كفاءة إزالة الصبغة CR بواسطة BBD-RSM تم تحليل البيانات التجريبية لإزالة صبغة CR إحصائياً بواسطة ANOVA (الجدول V-1) كانت القيمة F والقيمة p لنموذج BBD 5.66 و أقل من 0.0001 على التوالي، مما يشير إلى ملاءمة نموذج BBD لتمثيل إزالة صبغة CR [7].

لذلك، اعتبرت شروط نموذج BBD مقبولة لقيم P الأقل من 0.05 المُعبر عنها A، ED،BD،E،D و E<sup>2</sup> ذات دلالة إحصائية عند إزالة صبغة CR. ومع ذلك، تم تجاهل الشروط الأخرى لنموذج BBD بقيمة p الأكبر من 0.1 من معادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية للحصول على أفضل ملاءمة. بشكل عام، تم اعتبار شروط نموذج BBD ذات دلالة إحصائية عندما تكون القيمة p أقل من 0.05 (Prob> F <0.05) في ظل الظروف المحددة. ومن ثم تم تحديد علاقة المعادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية بين العوامل التي تم فحصهم والاستجابة (إزالة صبغة CR%) باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{CR removal (\%)} = 88.51 + 12.40A + 4.60B + 11.15D + 10.18 E + 13.86BD - 12.19DE - 10.23D^2 - 13.85 E^2$$

(الجدول V1-): تحليل التباين (ANOVA).

المصدر	مجموع المربعات	df	مربع	قيمة F-	قيمة P-	قيمة F-
النموذج	12899.64	20	644.98	5.66	< 0.0001	significant
A- التحميل	2461.05	1	2461.05	21.58	< 0.0001	Significant
B- الكتلة	339.36	1	339.36	2.98	0.0968	Insignificant
C- pH	411.82	1	411.82	3.61	0.0690	Insignificant
الزمن D- التلامس	1991.20	1	1991.20	17.46	0.0003	significant
درجة الحرارة E-	1659.77	1	1659.77	14.56	0.0008	Significant
AB	90.73	1	90.73	0.7957	0.3809	Insignificant
AC	77.91	1	77.91	0.6833	0.4163	Insignificant
AD	319.59	1	319.59	2.80	0.1066	Insignificant
AE	316.60	1	316.60	2.78	0.1081	Insignificant
BC	47.22	1	47.22	0.4141	0.5258	Insignificant
BD	769.37	1	769.37	6.75	0.0155	significant
BE	64.27	1	64.27	0.5636	0.4598	Insignificant
CD	18.26	1	18.26	0.1602	0.6924	Insignificant
CE	84.97	1	84.97	0.7452	0.3962	Insignificant
DE	594.65	1	594.65	5.21	0.0312	significant
A <sup>2</sup>	345.75	1	345.75	3.03	0.0939	Insignificant
B <sup>2</sup>	175.41	1	175.41	1.54	0.2264	Insignificant
C <sup>2</sup>	429.57	1	429.57	3.77	0.0636	Insignificant
D <sup>2</sup>	914.66	1	914.66	8.02	0.0090	Significant
E <sup>2</sup>	1674.11	1	1674.11	14.68	0.0008	Significant
متبقية	2850.71	25	114.03			
خطأ في النموذج	2504.32	20	125.22	1.81	0.2658	
الخطأ الناتج عن المجرب	346.39	5	69.28			
التصحيح العام	15750.35	45				

كما أن معامل الارتباط ( $R^2 = 0.81$ ) (correlation coefficient) وهو قريب من 1، مما يشير إلى الارتباط العالي بين الكميات التجريبية والمتوقعة من صبغة CR التي تمت إزالتها. من جهة أخرى،

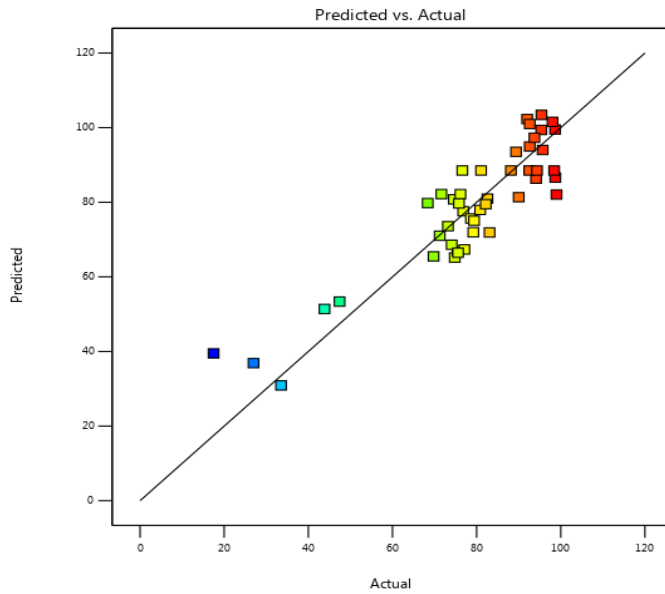
قيمة  $R^2$  للنتائج المتوقعة ( $R^2=0.6742$ ) تتوافق مع قيمة  $R^2$  المعدلة ( $R^2=0.7269$ )، حيث أن الفرق بينهما أقل من 0.2 وهذا يشير إلى قوة النموذج الرياضي في تنبؤه بالنتائج. كما تم قياس الدقة المناسبة (10.05) حيث تكون قيمة مقبولة حين تكون أكبر من 4، وهذا يدل على أنها إشارة جيدة للتصميم (النموذج) [8].

(الجدول V-2): التناسب الإحصائي.

انحراف معياري	10.68	$R^2$	0.8190
متوسط	78.83	$R^2$ مُعدلة	0.7269
		$R^2$ مُتنبأه	0.6742
		الدقة المناسبة	10.05

**V-5- العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CR)**

تم استخدام الطرق الرسومية للتحقق من صحة نموذج BBD من خلال تقييم طبيعة التوزيع المتبقي والارتباط بين الكميات التجريبية والمتوقعة من صبغة CR التي تمت إزالتها، و الشكل ( V-7 ) يوضح العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة الصبغة CR. حيث يظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر التطابق الكبير بين القيم التجريبية والمُتنبأ بها، حيث تكون القيم التجريبية والمتوقعة قريبة من بعضها البعض وتتبع القيم خطأً مستقيماً [9].



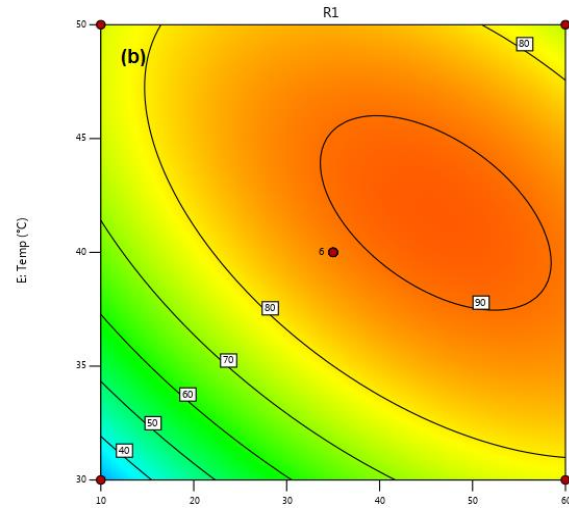
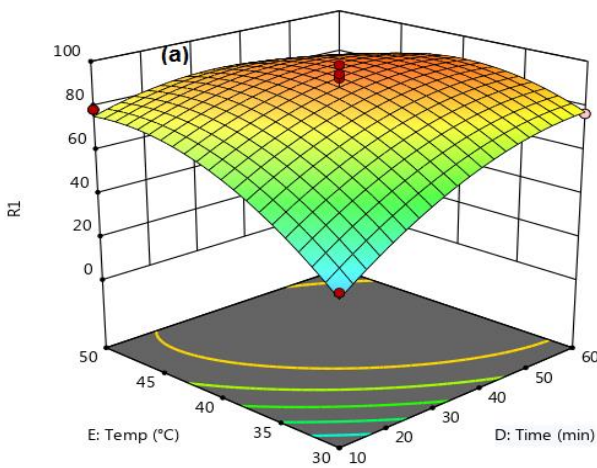
الشكل (V-7): العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CR)

**V-6- دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة أحمر الكونغو:**

**V-6-1- دراسة تأثير درجة الحرارة وزمن الإتصال:**

تمت دراسة التأثير بين المتغيرين D و E ( زمن الإتصال ودرجة الحرارة على الترتيب) على إزالة صبغة CR. كان التأثير بين زمن الإتصال (D) درجة الحرارة (E) بثبات باقي المعاملات (التحميل 50%، جرعة الممتزات 0.07 g ودرجة الحموضة 7) ذات دلالة إحصائية ( $p=0.0312$ )، والشكل على التوالي (a) و (b) يبين مخططات سطح الإستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد لتأثير درجة الحرارة وزمن الإتصال على إزالة صبغة CR.

نلاحظ أن للمتغيرين تأثير مباشر على نسبة الإزالة، حيث الزيادة في كل منغير تؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة، تتغير نسبة الإزالة بين 17.486 و98.9944.

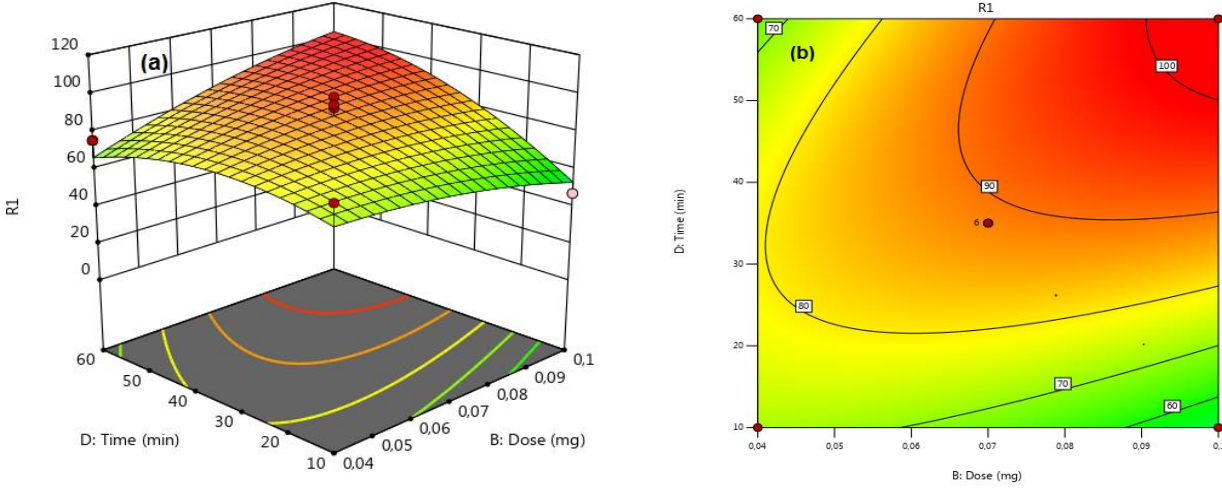


الشكل (V-8): التأثير المتبادل بين زمن الإتصال ودرجة الحرارة على نسبة الإزالة.

**V-6-2- دراسة تأثير جرعة الممتزات وزمن الإتصال:**

كان تأثير كل من جرعة الممتزات (B) وزمن الإتصال (D) على إزالة صبغة CR بثبات باقي المعاملات (التحميل 50%، درجة الحرارة 50°C ودرجة الحموضة 7) ذات دلالة إحصائية ( $p=0.0155$ ) والشكل (V-9) يبين مخططات سطح الإستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد (a) و (b) على الترتيب لتأثير جرعة الممتزات وزمن الإتصال على إزالة صبغة CR.

نلاحظ أن المعاملين يؤثران على نسبة الإزالة بحيث تزداد هذه الأخيرة بزيادة كل من جرعة الممتزات وزمن الإتصال.



الشكل (9 - V): التأثير المتبادل بين جرعة الممتزات وزمن الإتصال على نسبة الإزالة.

ويفسر التناسب الطردي للمتغيرات المدروسة مع نسبة الإزالة كالتالي:

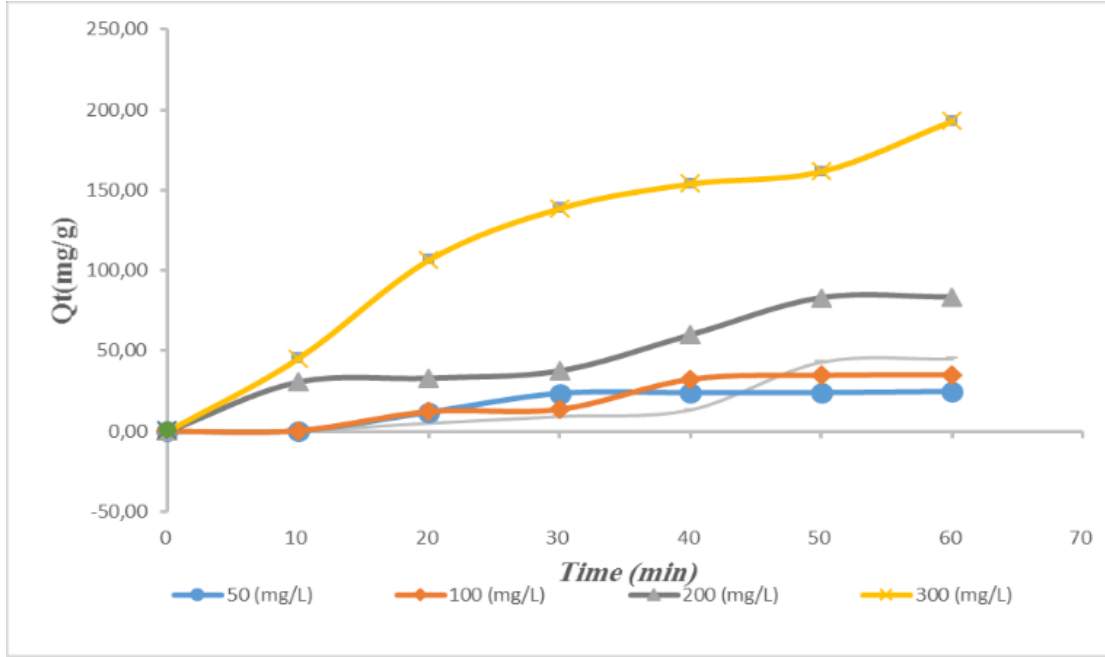
**جرعة الممتزات:** تؤدي زيادة الجرعة الممتزة إلى زيادة مواقع الامتزاز النشطة وبالتالي زيادة نسبة الإزالة.

**درجة الحرارة:** الزيادة في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة النشاط الحركي لجزيئات الصبغة مما يؤدي إلى زيادة ارتباطها بالمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز.

**زمن الإتصال:** كلما كان زمن الاتصال أطول زادت معه كمية المادة الممتزة، ومنه زيادة نسبة إزالة الصبغة.

#### 7-7- دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة (CR) الابتدائي وزمن الاتصال على عملية الامتزاز، من خلال فحص قدرة الامتزاز بمرور الزمن وذلك عند تراكيز أولية للصبغة (50-300 mg/l) لمدة زمنية من (10-60 دقيقة) مع ثبات كل من الجرعة 0.07g، درجة حرارة (50°C) وفي (pH = 7).



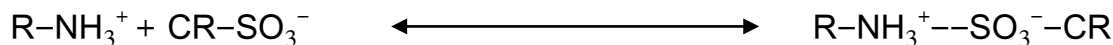
الشكل (10 -V): منحنى يبين تأثير التركيز وزمن الإتصال على الكمية الممتزة.

تظهر نتائج الشكل (10 -V) أن كمية المادة الممتزة في تزايد خلال 20 min الأولى، ولوحظ أن كمية جزيئات صبغة CR الممتصة على سطح 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> زادت من 24.77 إلى 193mg/g مع زيادة تركيزات صبغة CR الأولية من 50-300 mg/l. بشكل عام، يحتوي CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>- 50 على نسبة عالية من المجموعات الوظيفية النشطة (-NH<sub>2</sub>) و (-OH) من (TiO<sub>2</sub>) التي تفسر الامتصاص السريع والفعال لجزيئات الصبغة. يمكن أن يعزى ذلك إلى التدرج العالي في التركيز الذي يوفر قوة دافعة لتحريك جزيئات صبغة CR نحو مواقع الامتزاز النشطة [10].

#### V-8- تحديد قيمة pH<sub>Z</sub>:

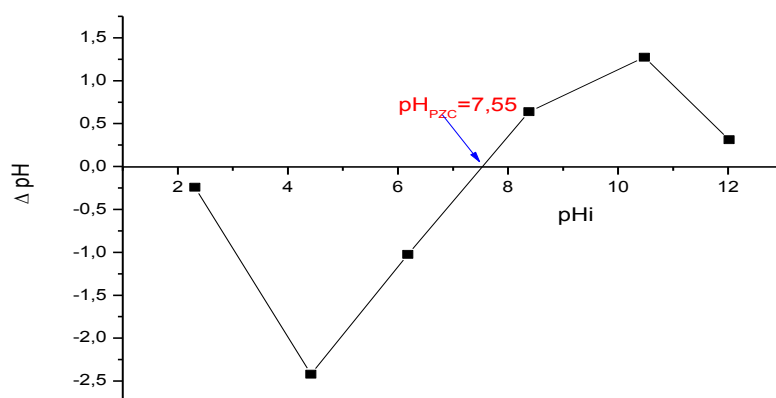
يعتبر الرقم الهيدروجيني معلمة أساسية تؤثر على عملية امتصاص الصبغة بسبب تحكمها في درجة تأين جزيء الامتزاز والشحنة السطحية للمادة الممتزة. تم إجراء تأثير الأس الهيدروجيني الأولي على قدرة امتصاص صبغة CR على CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> - 50 عند مستويات مختلفة (PH=3-11) تم العثور على قيمة pH<sub>pzc</sub> ل CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> - 50 على أنها 7.55 كما هو موضح في الشكل (11 -V). تشير هذه النتيجة إلى أن CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> - 50 يمكن أن يحمل شحنة موجبة ذات طابع حمض كاتيوني عند pH<sub>pzc</sub> = 7.55، وبالتالي يعزز امتصاص الأنواع سالبة الشحنة

مثل CR، وبالتالي يحدث تجاذب إلكتروستاتيكي قوي بين الشحنة الموجبة للأمين ( $\text{NH}_3^+$ ) على سطح المادة المازة مع سلفونات سالبة الشحنة ( $\text{SO}_3^-$ ) للصبغة، كما هو موضح في المعادلة التالية:



وبشكل عام يمكن تواجد مجموعة هيدروكسيل (OH) على سطح 50 CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> (النتيجة من ارتباط الشيتوزان مع جزيئات TiO<sub>2</sub>)، حيث توفر مجموعة الهيدروكسيل أيونات أوكسونيوم موجبة في الوسط الحمضي، ويمكن لهذه الأخيرة أن تعمل كموقع امتصاص نشط للسلفونات السالبة (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) لصبغة CR [11].

بينما في الوسط القاعدي pH > 7.55 سيكون هنالك تنافس عالي بين (النتيجة عن الوسط القاعدي) و شوارد السلفونات (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) على الشحنة الموجبة للأمين، وبالتالي تكون نسبة الإزالة ضعيفة [12].



الشكل ( 11 - V ): منحى pH<sub>pzc</sub> لـ 50 CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>

### V-9- نمذجة نتائج امتزاز لصبغة CR بواسطة CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>

a. دراسة ايزوتارم الامتزاز:

ايزوتارم الامتزاز عامل مهم يستخدم لوصف توزيع الجزيئات الممتزة بين الطورين السائل والصلب عند حالة التوازن إذ يعبر عن النماذج المختلفة لايزوتارم الامتزاز بمعادلات رياضية تحتوي على متغيرات تعطينا إمكانية تحديد خصائص السطح وحساب السعة القصوى للامتزاز.

وفقاً للجدول (3-V)، يمكن ملاحظة أن معامل الإرتباط لإيزوتارم Freundlich ( $R^2=0.997$ ) وهو أكبر من معاملات الإرتباط للنماذج الأخرى (Langmuir ( $R^2=0.975$ ), Temikn ( $R^2=0.987$ )) و D-R ( $R^2=0.895$ ). وهذا يشير أن نموذج فراندليتس أكثر ملاءمة لوصف ايزوتارم صبغة CR على سطح 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>، وتؤكد هذه النتيجة أن الامتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات [13].

من جهة أخرى وفقاً ل [14]، يمكن التعبير عن نوع الامتزاز من خلال حساب ثوابت ايزوتارم Freundlich، حيث قيمة n (Coefficient adsorption) ( $n=0.74 < 1$ ) مما يوضح امتزاز صبغة CR على 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> امتزاز كيميائي في ظروف التشغيل المثلى للدراسة. بالإضافة إلى ذلك من الممكن أن تصل قيمة n إلى 10 والتي تظهر شدة امتزاز عالية، و على الرغم من أن قيمة n في هذه الدراسة هو 0.74 الذي يقع تحت شدة امتزاز منخفضة [15]. و مما يؤكد أن آلية الامتزاز كيميائية [16].

الجدول (3-IV): ايزوتارم امتزاز صبغة CR على سطح 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub>

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	256.41
	$K_a$ (L/mg)	0.0017
	$R^2$	0.976
Freundlich	$K_f$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	0.12
	$n$	0.74

	$R^2$	0,997
Temkin	$K_T(L/mg)$	0.018
	$b_T (JHZ[J/mol])$	0.021
	$R^2$	0.987
D-R	B	8.31E-02
	q m (D-R)	38.36
	$R^2$	0.895

علاوة على ذلك، تم سرد  $q_{max}$  (adsorption capacity) قدرة الامتصاص القصوى التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة بواسطة نموذج ايزوتارم Langmuir في الجدول (4-5). لاجراء مقارنات مع العديد من الممتزات الأخرى تم الإبلاغ عنها في بعض المراجع لإزالة صبغة CR . يوضح الجدول أن  $CTS-ECH/TiO_2 - 50$  هو مادة ممتزة واعدة لإزالة صبغة أنيونية (CR) من المحاليل المائية مع قدرة امتزاز عالية نسبيا بين هذه ممتزات.

الجدول (4-5): مقارنة  $q_{max}$  لصبغة CR بواسطة الممتزات المختلفة.

العينة	$q_{max}(mg/g)$	المراجع
الشيتوزان المغناطيسي النانوي (MCN)	82.1	[17]
طين الكاولنيت الأسترالي ( Australian kaolin)	44.5	[18]
الشيتوزان	46.12	[17]
مخلفات الشاي (Tea Waste)	26.23	[19]
قشور الموز (Banana peel)	20.18	[20]
Cs-Bz / Ce-25 / $Fe_3O_4$	90.09	[13]
$CTS-ECH/TiO_2 - 50$	256.41	الدراسة الحالية

b. دراسة حركية الامتزاز:

لتحليل حركية الامتزاز تمت دراسة تأثير الزمن على امتزاز الصبغة تم فحص النتائج التجريبية من خلال النمذجة الحركية لفهم ديناميكية الامتزاز. تم تدوين النتائج المتحصل عليها في الجدول أدناه:

الجدول (5-5): حركية امتزاز صبغة CR.

Concentration (mg/L)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 * 10^{-2}$ (g/mg. min)	$R^2$
50	24.77	42.09	0.0967	0.90	25.97	1.163	0.998
100	34.8	37.31	0.013	0.767	37.04	0.319	0.992
150	45.3	50.25	0.012	0.945	47.30	0.174	0.999
200	82.9	76.93	0.0256	0.9228	82.64	0.050	1
300	193.0	200.40	0.0387	0.9841	197.26	0.445	0.993

تم حساب قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية لإمتزاز صبغة CR على 50 - CTS- ECH/TiO<sub>2</sub> ، وتم تقديمها في الجدول (5-5) . حيث لوحظ أن نموذج الرتبة الثانية قدم لنا أفضل معامل ارتباط ( $R^2 \geq 0.99$ ) مقارنة مع نموذج الرتبة الأولى . إضافة إلى هذا نجد تقارب في كمية الإمتزاز النظرية ( $q_{e \text{ cal}}$ ) والتجريبية ( $q_{e \text{ exp}}$ ) في نموذج الرتبة الثانية مقارنة مع نموذج الرتبة الأولى ، تكشف هذه النتائج بوضوح أن امتزاز صبغة CR على 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> قد تم وصفه جيدا بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية ، مما يشير إلى الميل نحو عملية امتزاز كيميائي [23][13]. وهذه النتائج متوافقة جدا مع النتائج المتحصل عليها في دراسة نماذج إيزوتارم الامتزاز .

c. حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز:

تحديد المعاملات الترموديناميكية مهم جداً إذ يعطينا معلومات تخص تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فالامتزاز يمكن أن يكون ماصاً، ناشراً للحرارة أو لا حرارياً وهذا حسب طبيعة المادة المازة والممتزة.

الجدول (6-V): العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة CR عند درجات حرارة مختلفة

T (K)	Ln k <sub>d</sub>	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
303.15	0.732	-1.84	82.90	0.278
313.15	1.254	-3.26		
318.15	2.498	-6.71		
333.15	3.623	-10.03		
		-5.46		

تشير النتائج (الجدول 6-V) إلى أنه مع زيادة درجة الحرارة تزيد قيم k<sub>d</sub>، وبالتالي زيادة في سعة الامتزاز، أي أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic process)، وهذا ما تؤكدته القيمة الموجبة لـ ΔH° [22]. أما القيمة الموجبة لـ ΔS° تشير إلى أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حركة مستمرة على السطح [22]، وأظهر امتزاز صبغة CR على 50 - CTS-ECH/TiO<sub>2</sub> قيمة سالبة لـ ΔG°، مما يشير إلى أنها عملية تلقائية (Spontaneous) حيث تشير القيم السلبية لـ ΔG° إلى أن المادة تتمتع بقدرة امتصاص عالية [23].

c. آلية الامتزاز:

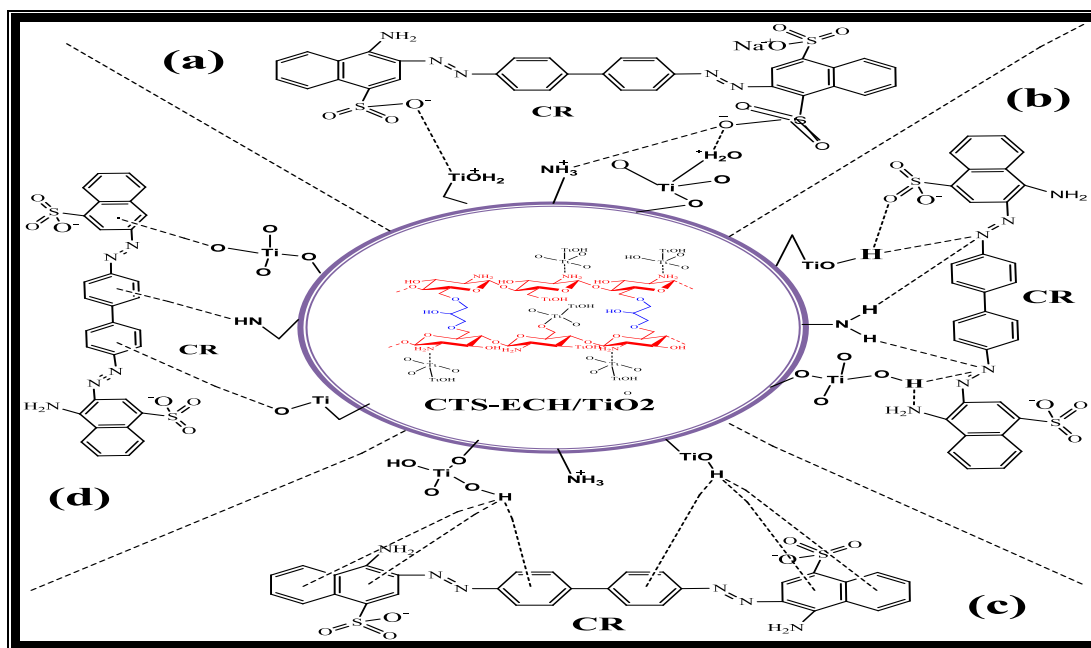
هناك مجموعتان وظيفيتان متاحتان على السطح المركب CTS-ECH / TiO<sub>2</sub> والتي يمكن أن تشارك في آلية امتزاز صبغة CR، هذه المجموعات الوظيفية هي المجموعة الأمينية (-NH<sub>2</sub>) ومجموعة الهيدروكسيل (-OH).

يمكن أن يعزى امتزاز صبغة CR على مركب  $\text{CTS-ECH} / \text{TiO}_2$  إلى أنواع مختلفة من التفاعلات كما هو موضح في الشكل (V-12). يمكن اعتبار عوامل الجذب الكهروستاتيكي

(الشكل V-12) على أنها أكثر قوة جذب تأثيرًا يمكن أن تحدث بين صبغة CR و سطح الممتزات. تتضمن هذه الآلية التفاعل الكهروستاتيكي (Electrostatic attractions) بين مجموعات الصبغة المشحونة سالبًا من السلفونات ( $-\text{SO}_3^-$ ) مع المجموعة الأمينية ( $-\text{NH}_2$ ) ومجموعة الهيدروكسيل ( $-\text{OH}$ ) الموجبة المتوفرة على سطح  $\text{CTS-ECH} / \text{TiO}_2$  [11].

يحدث تفاعل الترابط H ثنائي القطب (Dipole-Dipole hydrogen bonding) (الشكل V-12) بين الهيدروجين في سطح  $\text{CTS-ECH} / \text{TiO}_2$  وذرات O و N في بنية صبغة CR - كما تتضمن آلية الامتزاز أيضًا ارتباط (Yoshida H-bonding) (الشكل V-12) بين ( $-\text{OH}$ ) في سطح CTS-  $\text{TiO}_2$  وحلقة الصبغة العطرية [24].

أخيرًا، يمكن أن يحدث تفاعل ( $n - \pi$ ) ( $n - \pi$  interactions) (الشكل V-12) من خلال تفاعل الزوج الإلكتروني لكل من الأزوت والأكسجين  $\text{CTS-ECH/TiO}_2$  مع الرابطة  $\pi$  للحلقة العطرية للصبغة [24].



الشكل (V-12): التفاعلات المحتملة بين صبغة CR و  $\text{CTS-ECH/TiO}_2$ .

## المراجع الأجنبية:

- [1] A. S. Abdulhameed, A. H. Jawad, E. Kashi, K. A. Radzun, Z. A. ALothman, and L. D. Wilson, "Insight into adsorption mechanism, modeling, and desirability function of crystal violet and methylene blue dyes by microalgae: Box-Behnken design application," *Algal Research*, vol. 67, p. 102864, 2022.
- [2] A. S. Abdulhameed, A.-T. Mohammad, and A. H. Jawad, "Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye," *Journal of Cleaner Production*, vol. 232, pp. 43-56, 2019.
- [3] H. El Knidri, R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb, and A. Lahsini, "Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 120, pp. 1181-1189, 2018.
- [4] E. Yilmaz, "Chitosan: a versatile biomaterial," *Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissue*, pp. 59-68, 2004.
- [5] M. Monier and D. Abdel-Latif, "Fabrication of Au (III) ion-imprinted polymer based on thiol-modified chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 105, pp. 777-787, 2017.
- [6] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.
- [7] S.-B. Ghaffari, M.-H. Sarrafzadeh, M. Salami, and M. R. Khorramizadeh, "A pH-sensitive delivery system based on N-succinyl chitosan-ZnO nanoparticles for improving antibacterial and anticancer activities of curcumin," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 151, pp. 428-440, 2020.
- [8] M. Kaya, S. Erdogan, A. Mol, and T. Baran, "Comparison of chitin structures isolated from seven Orthoptera species," *International journal of biological macromolecules*, vol. 72, pp. 797-805, 2015.

- [9] S. Pandey and S. Tiwari, "Facile approach to synthesize chitosan based composite—characterization and cadmium (II) ion adsorption studies," *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 646-656, 2015.
- [10] V. Njoku, M. A. Islam, M. Asif, and B. Hameed, "Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 172-180, 2014.
- [11] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 624-637, 2020.
- [12] A. S. Abdulhameed, A. H. Jawad, and A.-T. Mohammad, "Synthesis of chitosan-ethylene glycol diglycidyl ether/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for adsorption of reactive orange 16 dye using a response surface methodology approach," *Bioresource technology*, vol. 293, p. 122071, 2019.
- [13] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, and Z. A. AlOthman, "Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and textile dye removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105166, 2021.
- [14] K. A. M. Said, N. Z. Ismail, R. L. Jama'in, N. A. M. Alipah, N. M. Sutan, G. G. Gadung, *et al.*, "Application of Freundlich and Temkin isotherm to study the removal of Pb (II) via adsorption on activated carbon equipped polysulfone membrane," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, pp. 91-93, 2018.
- [15] M. Erhayem, F. Al-Tohami, R. Mohamed, and K. Ahmida, "Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from Rosmarinus officinalis leaves," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 6, p. 1, 2015.
- [16] M. Dubinin, "The equation of the characteristic curve of activated charcoal," in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, pp. 327-329.
- [17] J. Jumadi, A. Kamari, N. Rahim, S. Wong, S. Yusoff, S. Ishak, *et al.*, "Removal of methylene blue and congo red by magnetic chitosan nanocomposite: characterization and adsorption studies," in *Journal of Physics: Conference Series*, pp. 210-227, 2012.

- [18] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, "Adsorption of Congo red by three Australian kaolins," *Applied clay science*, vol. 43, pp. 465-472, 2009.
- [19] M. Foroughi-Dahr, H. Abolghasemi, M. Esmaili, A. Shojamoradi, and H. Fatoorehchi, "Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste," *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, pp. 181-193, 2015.
- [20] G. Annadurai, R.-S. Juang, and D.-J. Lee, "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions," *Journal of hazardous materials*, vol. 92, pp. 263-274, 2002.
- [21] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 624-637, 2020.
- [22] A. K. Jain, V. K. Gupta, S. Jain, and Suhas, "Removal of chlorophenols using industrial wastes," *Environmental science & technology*, vol. 38, pp. 1195-1200, 2004.
- [23] X. Wang and C. Chen, "Nanotechnology application in metal ion adsorption," *from Heavy Metals in the Environment—CRC*, pp. 155-200, 2009.
- [24] H. L. Parker, A. J. Hunt, V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, K. L. Miller, and J. H. Clark, "The importance of being porous: polysaccharide-derived mesoporous materials for use in dye adsorption," *RSC advances*, vol. 2, pp. 8992-8997, 2012.

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

تعد تنقية المياه من أكثر المجالات التي جلبت اهتمام العلماء والجهات المهمة بالبيئة والمحيط في السنوات الأخيرة، لذا كان الهدف الرئيسي لعملانا هو استغلال مورد من الموارد الطبيعية وهي قشور الكائنات البحرية واستغلاله في معالجة المياه.

في العمل الحالي، تم استخدام تصميم (Box-Behnken-BBD) في منهجية سطح الاستجابة (RSM) من أجل تحسين تحميل الجسيمات ( $TiO_2$ ) على سطح الشيتوزان المتشابك بواسطة الإبيكلوروهيدرين (Epichlorohydrin-ECH) من خلال تتبع 05 متغيرات (التحميل، جرعة الممتزات، ودرجة حموضة، ودرجة حرارة، ووقت الإتصال) من أجل تكوين مادة ماصة حيوية محتملة لأزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) (صبغة أيوني) من محاليتها المائية.

وأظهرت النتائج أن وفقا للظروف المثلى لأمتزاز حوالى 98,99% من صبغة (CR) تمثلت في: التحميل 50% (CTS-ECH /  $TiO_2$ -50) جرعة الامتصاص 0,07g، pH=7، درجة الحرارة  $50^{\circ}C$ ، وقت التلامس (35min). و أوضحت النتائج أن إيزوتارم فراندليش (Freundlich) أكثر ملائمة لوصف امتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) على سطح CTS-ECH /  $TiO_2$ -50 نظرا لارتفاع معامل الإرتباط ( $R^2=0,997$ )، مقارنةً ببقية النماذج، وتم تسجيل أقصى سعة للامتزاز  $q_{max}$  (=256,41mg/g) وفقا لنموذج Langmuir.

كما تم وصف النتائج الحركية للامتزاز بشكل جيد بواسطة الحركية من الرتبة الثانية ( $R^2=0,99$ ) و مما يؤكد أن نوع الامتزاز كيميائي.

أعطت النتائج الترموديناميكية ( $\Delta S^{\circ}$ ،  $\Delta G^{\circ}$ ،  $\Delta H^{\circ}$ ) لإمتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) على سطح CTS-ECH /  $TiO_2$ -50 قيمة (82.90، -5,46، 0.278) على التوالي، ودلت نتائجها على أن عملية الإمتزاز ماص للحرارة، تلقائية الإمتزاز وأن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح المازة.

وبالتالي، تشير نتائج هذا العمل البحثي إلى أنه يمكن استخدام CTS-ECH /  $TiO_2$  كمتزاز فعال في عملية الامتزاز لإزالة الأصباغ الأيونية خاصة من البيئة المائية.

### التوصيات والآفاق المستقبلية:

- ✓ تثمين استخدام الشيتوزان المُستخلص من النفايات في العديد من المجالات.
- ✓ تعديل سطح الشيتوزان او إضافة مواد مازة أخرى كالطين او مواد نانوية من اجل تحقيق كفاءة امتزاز أفضل.
- ✓ استخدام الشيتوزان في معالجة الملوثات العضوية المختلفة من خلال إزالة الاصبغ الكاتونية، وذلك لما أظهره الشيتوزان من كفاءة عالية في إزالة الأصباغ الايونية التي أشير لها في هذا البحث.
- ✓ العمل على البحث عن مواد مازة أخرى مستخلصة من الكتلة الحيوية وذات مصادر متجددة مثل السيليلوز...
- ✓ العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت والجهد وللحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن.
- نلفت انتباه زملائنا الطلبة إلى ضرورة الاستعانة في تصميم تجاربهم في المستقبل لأنه برنامج مفيد وفعال ويتم هندسة التجارب فيه بأسلوب حديث ونتائج دقيقة، كما أنه يوفر الوقت ويخفض من التكلفة.

الملاحق



الطرد المركزي



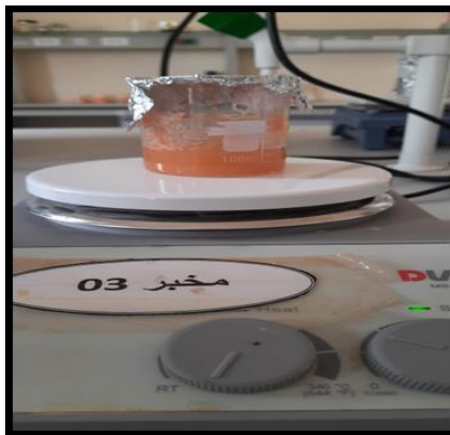
PH متر



مجفف



جهاز FT-IR



المكثف الإرتدادي



جهاز الرج المغناطيسي



صورة لبعض محاليل الصبغة بعد الامتزاز

## نتائج تجارب ال RSM

Run	Laoding %	Dose (mg)	pH	Temp (°C)	Time (min)	R%
1	25	0.1	7	35	30	74.0782
2	25	0.1	7	10	40	47.4302
3	0	0.04	7	35	40	69.7765
4	0	0.07	7	35	30	26.9832
5	25	0.07	4	35	30	79.2179
6	25	0.07	7	35	40	88.1564
7	50	0.07	7	35	30	82.1788
8	25	0.07	7	35	40	92.514
9	25	0.07	7	60	50	73.1844
10	0	0.07	7	10	40	17.486
11	25	0.07	7	35	40	81.0615
12	25	0.04	4	35	40	92.6257
13	25	0.04	7	10	40	83.0726
14	25	0.1	4	35	40	93.743
15	0	0.1	7	35	40	74.8045
16	25	0.07	4	60	40	95.3631
17	25	0.07	7	35	40	76.5922
18	25	0.07	7	10	30	33.5196
19	25	0.07	7	60	30	76.8156

20	25	0.1	7	35	50	82.5698
21	50	0.07	4	35	40	92.0112
22	50	0.07	7	10	40	76.1453
23	25	0.07	10	35	50	71.6201
24	25	0.07	7	35	40	98.4358
25	0	0.07	7	60	40	75.8101
26	0	0.07	7	35	50	79.3855
27	50	0.07	7	60	40	98.7151
28	50	0.1	7	35	40	98.6592
29	25	0.07	4	10	40	90
30	25	0.04	10	35	40	80.838
31	25	0.1	7	60	40	95.419
32	50	0.04	7	35	40	74.581
33	0	0.07	4	35	40	94.1341
34	25	0.07	7	10	50	78.6592
35	25	0.07	10	35	30	71.2291
36	50	0.07	7	35	50	98.9944
37	25	0.07	10	10	40	75.4749
38	0	0.07	10	35	40	77.095
39	25	0.04	7	35	50	68.3799
40	25	0.07	4	35	50	98.0447
41	25	0.07	7	35	40	94.3575
42	25	0.1	10	35	40	95.6983
43	50	0.07	10	35	40	92.6257
44	25	0.04	7	60	40	75.5866
45	25	0.04	7	35	30	43.8547
46	25	0.07	10	60	40	89.3855