



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

رقم الترتيب : .....

رقم التسلسل : .....

كلية العلوم الدقيقة

مذكرة مقدمة لنيل شهادة:

ماستر أكاديمي

كلية : علوم دقيقة

التخصص : كيمياء عضوية

من إعداد:

قويدري عبد الله

رقيق مصطفى

بعنوان

## تحضير خلات السليلوز من المخلفات الزراعية

تمت مناقشة المذكرة في : 2021/06/27

أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	أستاذ مساعد أ	شيحي سمية
مناقشا	أستاذ محاضر أ	ربيبي عبد الكريم
مقررا	أستاذ مساعد أ	نغموش نصر صالح

السنة الجامعية : 2021/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## شكر وعرفان

قال تعالى: أَعُوذُ بِاللَّهِ مِنَ الشَّيْطَانِ الرَّجِيمِ

الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ

### سورة الأعراف الآية 43

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ، ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ، ولا تطيب الجنة إلا برويتك، لك الشكر أولاً وأخيراً على نعمة العلم التي منحتنا إيها وعلى عونك وتسديد خطانا في إتمام هذا البحث.

نوجه الشكر إلى "والدينا العزيزين " لما قدموه لنا من مساندة ومجهود في تثبيت خطانا في مشوارنا التعليمي نسأل الله أن يحفظهم لنا . و إذا كان الاعتراف بالجميل من شيم النفوس الكريمة ، فإننا نتقدم بأخص تعابير الشكر وأسمى معاني التقدير إلى الدكتور المشرف

" نغموش نصر صالح "

لما قدمه لنا من جهد ونصائح ومعرفة طيلة انجازنا هذا البحث . كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى جميع أعضاء لجنة المناقشة . كما نشكر كل من ساندنا خلال مشوارنا التعليمي من أساتذة و طلبة وكل عمال مختبر كلية العلوم الدقيقة ومختبر كلية العلوم التكنولوجية لما قدموا لنا من مساعدات وتسهيلات ومعلومات فلهم منا كل الشكر.

## الإهداء

إلى من أفضّلها على نفسي، ولمّ لا؛ فلقد ضحّت من أجلي  
ولم تدّخر جهداً في سبيل إسعادي على الدوام  
(أمّي الحبيبة).

نسير في دروب الحياة، ويبقى من يُسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه  
صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة.  
فلم يبخل عليّ طيلة حياته  
(والدي العزيز).

إلى أصدقائي، وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني بكل ما يملكون، وفي أصدّة كثيرة  
أقدّم لكم هذا البحث، وأتمنّى أن يحوز على رضاكم.

## الإهداء

وصلت رحلتي الجامعية إلى نهايتها بعد تعب ومشقة..

وها أنا ذا أختتم بحث تخرُّجي بكل همّة ونشاط،

وأمتنُّ لكل من كان له فضل في مسيرتي،

وساعدني ولو باليسير،

الأبوين الكريمين، والأهل، الإخوة الأعزاء والأصدقاء، والأساتذة الممجّلين.

أهديكم بحث تخرُّجي

الملخص :

تم في هذا البحث تحضير خلاات السليلوز من بديل محلي متوفر هو غمد طلع النخيل عن طريق المعالجة الكيميائية باستخدام محلولي NaOH و HCl بتركيزي 2M لتحضير السليلوز كمرحلة أولى ، حيث وجد أن هذه المادة غنية بالسيليلوز، ثم تلتها عملية أسترة باستخدام مزيج من (حامض الخليك الالامائي وحامض الخليك الثلجي مع حمض H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>المركز كعامل مساعد) المادة المحضرة شخصت باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء .

$$R = \frac{60}{100} \times 100 = 60\% \text{ : مردود التفاعل السليلوز ،}$$

$$R = \frac{2}{5} \times 100 = 40\% \text{ : مردود التفاعل خلاات السليلوز}$$

الكلمات المفتاحية: السليلوز ، خلاات السليلوز ، طلع النخيل ، الأسترة.

**Abstract**

.In this research, cellulose acetate has been prepared from a local alternative available, palm pollen sheath, by chemical treatment using NaOH and HCl solutions at concentrations of 2M to prepare cellulose as a first stage, where it was found that this material is rich in cellulose, After that esterification done by using mixture of (acetic anhydride, glacial acetic acid, conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as Catalyst). Prepared material characterized by infrared spectroscopy.

$$\text{Cellulose reaction yield} \quad R = \frac{60}{100} \times 100 = 60\%$$

$$\text{Cellulose acetate reaction yield} \quad R = \frac{2}{5} \times 100 = 40\%$$

**Keywords:** cellulose, cellulose acetate, palm pollen, esterification

**Résumé**

. Dans cette recherche, l'acétate de cellulose a été préparé à partir d'une alternative locale disponible, la gaine de pollen de palmier, par traitement chimique utilisant des solutions de NaOH et HCl à des concentrations de 2M pour préparer la cellulose dans un premier temps, où il a été constaté que ce matériau est riche en cellulose. , Après cette estérification effectuée en utilisant un mélange de (anhydride acétique, acide acétique glacial, conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur). Matériel préparé caractérisé par spectroscopie infrarouge.

**Rendement de la réaction cellulosique**  $R = \frac{60}{100} \times 100 = 60\%$

**Rendement de la réaction de l'acétate de cellulose**  $R = \frac{2}{5} \times 100 = 40\%$

**Mots clés :** cellulose, acétate de cellulose, pollen de palmier, estérification

# الفهرس

الملخص :

I	شكر وعرفان.....
II	الإهداء.....
III	الإهداء.....
IV	الملخص.....
VI	الفهرس.....
VIII	فهرس الأشكال.....
IX	فهرس الجداول.....
1	مقدمة عامة.....

الجانب النظري

الفصل الأول : عموميات حول السليلوز

5	1.I تعريف السليلوز.....
5	1.I السليلوز.....
7	2.I الصيغة المفصلة السليلوز.....
9	3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسليلوز.....
9	1.3.I الخصائص الفيزيائية.....
9	2.3.I الخصائص الكيميائية.....
10	4.I طرق تحضير السليلوز.....
10	1.4.I عملية كرافت.....
11	2.4.I عملية الكبريتات.....
11	5.I مصادر السليلوز.....
11	1.5.I مصدر صناعي.....
12	2.5.I مصدر طبيعي.....
13	1.2.5.I شجرة النخيل كمصدر طبيعي للسليلوز
17	قائمة مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني : لحة عامة عن خلاات السليلوز

21	1.II تاريخ اكتشاف خلاات السليلوز.....
23	2.II تعريف خلاات السليلوز.....
24	3.II إنتاج خلاات السليلوز ومراحله.....
24	1.3.II إنتاج خلاات السليلوز.....
25	2.3.II مراحل إنتاج خلاات السليلوز.....

## الجانب التطبيقي

## الفصل الثالث : الفصل العملي

33	.....III استخلاص السليلوز
33	.....1.III المواد والأدوات المستعملة
34	.....2.III مراحل استخلاص السليلوز
38	.....3.III مردود الاستخلاص
38	.....4.III التحليل باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء
39	.....5.III مراحل تحضير خلاص السليلوز
39	.....1.5.III تنقية الإستر المحضر
40	.....2.5.III مردود التفاعل
40	.....3.5.III طيف الأشعة تحت الحمراء لخلاص السليلوز

خاتمة

فهرس الأشكال :

8	..... الصيغة المفصلة للسليولوز	: الشكل 1.I
10	..... التركيبة الجزيئية للسليولوز تمثل وحدة سيلسبايوز كوحدة متكررة	: الشكل 2.I
13	..... صورة توضيحية لشجرة النخيل	: الشكل 3.I
14	..... صورة لجذع شجرة النخيل	: الشكل 4.I
14	..... صورة لسعف النخيل	: الشكل 5.I
15	..... صورة لرأس النخلة (الجمار)	: الشكل 6.I
15	..... صورة الاغريض أو الجف (الطبله)	: الشكل 7.I
16	..... صورة لليف و الكرناف	: الشكل 8.I
22	..... الصيغة الهيكلية لخلات السليولوز	: الشكل 1.II
34	..... صورة تبين معالجة العينة A1 بـ HCL	: الشكل 1.III
35	..... صورة تبين معالجة العينة A2 بـ NaOH	: الشكل 2.III
36	..... صورة تبين تبييض العينة A3	: الشكل 3.III
36	..... صورة تبين تبييض العينة A4	: الشكل 4.III
37	..... مخطط يوضح خطوات استخلاص السليولوز من سعف النخيل	: الشكل 5.III
38	..... طيف للأشعة تحت الحمراء للسليولوز المحضر	: الشكل 6.III
39	..... التقطير المرتد للسليولوز	: الشكل 7.III
40	..... طيف للأشعة تحت الحمراء لخلات السليولوز المحضر	: الشكل 8.III

## فهرس الجداول

- الجدول 1.I : يوضح تصنيف الألياف النباتية ..... 12
- الجدول 1.III : المواد والأجهزة المستعملة ..... 33

توجه العالم إلى إعادة تدوير مخلفات النباتات التي تحوي عددا كبيرا من المكونات على سبيل المثال السليلوز الذي يحيط بجدار الخلايا النباتية بنسبة كبيرة . وهو عبارة عن بوليمر مكون من الغلوكوز كوحدة أساسية ومركب كيميائي مستقر يملك ثلاث مجاميع هيدروكسيد ( $-OH$ )، انطلاقا منه يمكن تصنيع عدد كبير من المشتقات لتستخدم في العديد من المجالات .

و لذلك وضع هذا البحث لاستخدام مخلفات النخيل (غمد طلع النخيل ) كمصدر لإنتاج السليلوز وخلات السليلوز حيث يعتبر الأكثر تواجدا في المنطقة الصحراوية بالجزائر و منها ولاية الوادي التي تملك مخزوننا كبيرا من مخلفات النخيل ، و رغم التطور الحضاري إلا أن هذه المخلفات لا تستغل بل ترمى في الطبيعة بشكل عشوائي مما يتسبب في مشاكل بيئية كبيرة.

و لهذا فإن السعي لإنتاج السليلوز وخلات السليلوز يعتبر استثمارا حقيقيا ومن اجل ذلك سنهتم بدراسة إنتاج السليلوز و خلات السليلوز من غمد طلع النخيل عن طريق المعالجة الكيميائية . و من أجل الإجابة عن الأسئلة التي دفعتنا لهذه الدراسة و هي :

ما مدى تحضير و نقاوة و نسبة خلات السليلوز المنتجة من غمد طلع النخيل و للإجابة عن هذه الأسئلة

نطرح الإشكالية التالية :

-ما هي طريقة إنتاج السليلوز؟ وكذا طرق إنتاج خلات السليلوز ؟ و ما مدى نسبة ونقاوة خلات

السليلوز المنتجة من غمد طلع النخيل؟

وقد حاولنا الإجابة عن هذه التساؤلات من خلال مذكرتنا هذه والتي قسمت على النحو التالي :

الجانب النظري :

الفصل الأول : عموميات حول السليلوز :

حيث سنتناول في هذا الفصل تعريف السليلوز وصيغته المفصلة وكذا خصائصه الفيزيائية والكيميائية، ثم طرق تحضيره وفي الأخير سنتطرق لمصادر السليلوز.

الفصل الثاني : لمحة عن خلاات السليلوز :

أما في هذا الفصل سنتناول تاريخ نشأة خلاات السليلوز، ثم التعريف بها ، ثم سنتطرق للحديث عن إنتاج خلاات

السليلوز ومراحله

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث: الفصل العملي.

في هذا الفصل الأخير سنتحدث عن الخطوات العملية التي قمنا بها والأدوات والمواد المستخدمة خلال بحثنا الميداني وكذا

النتائج التي تحصلنا عليها في نهاية هذه التجربة الميدانية.

ثم سنختتم هذا العمل بمجموعة من النقاط التي خلصت إليها الدراسة.

# الجانب النظري

# الفصل الأول

عموميات حول السليلوز

## I. تعريف السليلوز :

## I.1. السليلوز :

إن السليلوز هو من المواد الرئيسية التي تكون موجودة في جدران الخلايا النباتية و يفيد النبات ببقائه قويًا وصلبًا يتألف من الكربون و الهيدروجين و الأكسجين.

كيميائياً، السليلوز مستقر جدا وبوليمر غير قابل للذوبان في الماء [1]، ليس له طعم، عديم الرائحة، محب للماء، وفي معظم المذيبات العضوية، وهو قابل للتحلل البيولوجي. مادة شديدة البلورية يصعب تذويبها في مذيبات عضوية مشتركة. هذه الخاصية تخدمها كمادة هندسية. تعد قابلية ذوبان البوليمر والمرونة معايير مهمة جدًا للمواد المستخدمة في الصيدلة. ولتلبية هذه المعايير، يعد التعديل الكيميائي للسليلوز أمراً أساسياً بحيث يمكن تحويله إلى مشتقات قابلة للذوبان في الماء أو الأعضاء العضوية أو للمشتقات القابلة للذوبان. وهذا من شأنه تحسين قدرته على التنفيذ والأداء لتطبيقات محددة في مجال الصيدلة الواسع. كون البوليمرات الطبيعية والسليلوز ومشتقات السليلوز معترف بها عموماً على أنها مواد غير سامة آمنة، غير مسرطنة، متوافقة حيويًا، والضرر بأي شكل في البيئة البيولوجية، وبسبب ذلك اكتسب السليلوز قبولاً واسعاً في الاستخدامات الطبية وكذلك في الاستخدامات الصيدلانية والتجميلية والغذائية والتعبئة والتغليف [2].

والسليلوز هو عديد السكريد الذي يتألف من بقايا جزيء الجلوكوز وهو عنصر أساسي لتشكيل غلاف كل الخلايا النباتية. تحتوي جزيئاتها على بنية خطية وتحتوي على ثلاث مجموعات هيدروكسيل. وبسبب هذا ، فإنه يعرض خصائص الكحول (polyhydric).

تقوم العديد من السكريات المتعددة كعناصر بنائية خارج خلوية في الجدران الخلوية للكائنات الحية وحيدة الخلية، والنباتات المتطورة وكذلك في السطوح الخارجية للخلايا الحيوانية. أما السكريات المتعددة الأخرى فهي من مكونات الأنسجة الرابطة للفقريات، والهيكلي الخارجي للمفصليات، وتوفر هذه السكريات الحماية والشكل وإسناد

الخلايا والأنسجة والأعضاء .

هناك العديد من السكريات المتعددة البنائية المختلفة نذكر منها السليلوز الذي يتلاءم تركيبه البنائي مع وظيفتها الحياتية، فالسيلوز مادة ليفية، خشنة، غير ذائبة في الماء موجودة في الجدر الخلوية [3] .

السليلوز هو بلمر من جزيئات الجلوكوز من نوع  $\beta$  تتكون الرابطة بين جزيئات الجلوكوز المتجاورة بين ذرة

الكربون رقم واحد من الجلوكوز الأول وذرة الكربون رقم أربعة من الجلوكوز الثاني هذه الرابطة هي  $\beta$ -4.1

وللسليلوز أشكال متعددة وهي كالآتي :

- **السليلوز البلوري الدقيق** : إن السليلوز البلوري الدقيق هو مسحوق أبيض مكرر من السليلوز يُصنع من لب الخشب. إن استخدامات السليلوز البلوري الدقيق شائع استخدامه في مستحضرات التجميل كـمقشّر خالٍ من البلاستيك ، بالإضافة إلى ذلك له استخدامات صناعية أخرى مثل تصنيع اللمعان.
- **السليلويد** : إن السليلويد يعتبر أول بلاستيك حراري صناعي ، أصبح متاحًا تجاريًا في ستينات القرن التاسع عشر بسبب أنه سريع الاشتعال فهو يعتبر خطير جدًا.
- **خَالَات السليلوز** : إن خَالَات السليلوز تعرف باسم ثلاثي خالات السليلوز ، تمت تسميته بشكل أكثر شيوعًا باسم الخالات. تم تصنيعه من خلال تفاعل السليلوز مع أكسيد الخل من أجل إنتاج مادة جديدة و هي “ خَالَات السليلوز ” . إن خَالَات السليلوز قابلة للتحلل الصناعي و المنزلي لكنها لا تتحلل بشكل بيولوجي في البيئة الطبيعية و هو أيضًا يعتبر مادة بلاستيكية حرارية صناعية. تم استخدام خَالَات السليلوز من أجل صنع فلاتر السجائر و إطارات النظارات . إن خَالَات السليلوز تستغرق 12 عامًا من أجل التحلل في الظروف البيئية الطبيعية.
- **السيلوفان** : إن السيلوفان تم استخدامه كأغلفة للطعام و أصبح شائعًا مع ظهور تكلفته القليلة و سهولته في التعامل [4] .

## 2.I. الصيغة المفصلة للسليلوز :

- يمكن تمثيل صيغته الجزيئية بواسطة  $(C_6H_{10}O_5)_n$

- في التحلل المائي الحمضي ، يعطي السليلوز الناتج الكمي للجلوكوز D-البلوري الذي يشير إلى أن السليلوز يتكون من الجلوكوز فقط [4].

1. يمكن تمثيل صيغته الجزيئية بواسطة  $(C_6H_{10}O_5)_n$

2. في التحلل المائي الحمضي ، يعطي السليلوز الناتج الكمي للجلوكوز D-البلوري الذي يشير إلى أن السليلوز يتكون من الجلوكوز فقط.

3. يعطي السليلوز الموجود على الأسيتيل / النترات / الميثيل مشتقات ثلاثية المستبدلة والتي تشير إلى أن ثلاث مجموعات هيدروكسيل فقط خالية لكل وحدة جلوكوز.

4. يعطي السليلوز على الميثيل التحلل المائي 2,3,6- ثلاثي ميثيل الجلوكوز (86%) و 2 ، 3,4,6-رباعي ميثيل الجلوكوز (0.6% تقريبًا) بدون أي ثنائي ميثيل الجلوكوز. تعطي مجموعة التفاعلات هذه المؤشرات التالية:

أ. يشير تكوين 2,3,6- ثلاثي ميثيل الجلوكوز إلى أنه في السليلوز ، تكون مجموعات الهيدروكسيل في الموضع 2,3,6، مجانية. لذلك في السليلوز ، ترتبط وحدتا الجلوكوز من خلال C-1 و C-5 إذا كانت وحدات الجلوكوز موجودة على شكل فورانوز). لكن السليلوز لا يتحلل بالماء بسهولة ، لذلك يجب أن تكون وحدات الجلوكوز في شكل حلقة بيرانوز ، أي أن وحدتي جلوكوز مرتبطان عبر C-1 و C

ب. أشار العائد المنخفض (0.6%) من tetramethylglucose 2,3,4,6- إلى أن السليلوز له طول سلسلة يبلغ حوالي 100-200 وحدة جلوكوز.

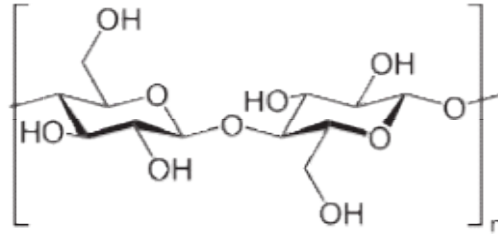
ج. يشير الفشل في عزل أي ثنائي ميثيل D-جلوكوز إلى أن السليلوز عبارة عن بوليمر خطي.

5. السليلوز على تحلل الخلات ، أي الأستلة المتزامنة والتحلل المائي (يتم تنفيذ ذلك بمزيج من أميدريد الخل وحمض الكبريتيك المركز) يشكل أوكسالات السيلوبوز. يشير هذا إلى أن وحدة السيلوبوز موجودة في السليلوز. توجد وحدة الجلوكوز في السيلوبوز في شكل بيرانوز ، أي أن C-5 تشارك في تكوين الحلقة وبالتالي ترتبط وحدات الجلوكوز C-1 و C-4. يشير عزل السيلوبوز إلى أن أزواج وحدات الجلوكوز مرتبطة بواسطة روابط  $\beta$ . لا يشير تكوين مشتق السيلوبوز إلى أن الروابط بين وحدات الجلوكوز هي نفسها (الكل  $\beta$  أو البديل  $\alpha$ ) ،  $\beta$ .

6. السليلوز يعتبر الجزء الأساسي لجدار النباتية وأن جزيئات السكر غالبا ما تكون على شكل حلقة تحتوي على جميع ذرات الكربون ، تعطي مسحوق أبيض غير متبلور يذوب بسهولة في الماء الساخن ، حيث يكون محلولاً غروانياً.

7. يشكل السليلوز الألياف ، على سبيل المثال الرايون الذي يدعم جزيء السليلوز هو خطي. تم تأكيد الطول الطويل والهيكل الخطي للسليلوز من خلال تحليل الأشعة السينية.

8. وهكذا على أساس الهيكل أعلاه من السليلوز قد يكون على النحو التالي:



الشكل 1.1 : الصيغة المفصلة للسليلوز

## 3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسليلوز:

## 1.3.I الخصائص الفيزيائية للسليلوز:

السليلوز عبارة عن مادة صلبة بيضاء قادرة على الوصول إلى درجة حرارة 200 درجة مئوية ولا تتحلل. ولكن عندما ترتفع درجة الحرارة إلى 275 درجة مئوية ، فإنها تبدأ في الاشتعال ، مما يدل على انتمائها إلى المواد القابلة للاحتراق.

إذا فحصنا السليلوز تحت الميكروسكوب ، يمكننا أن نرى أن تركيبته تتكون من ألياف لا يزيد طولها عن 20 مم. ترتبط ألياف السليلوز بالعديد من الروابط الهيدروجينية ، ولكنها لا تملك فروغًا. هذا يعطي السليلوز أكبر قوة وقدرة على الحفاظ على المرونة. [5]

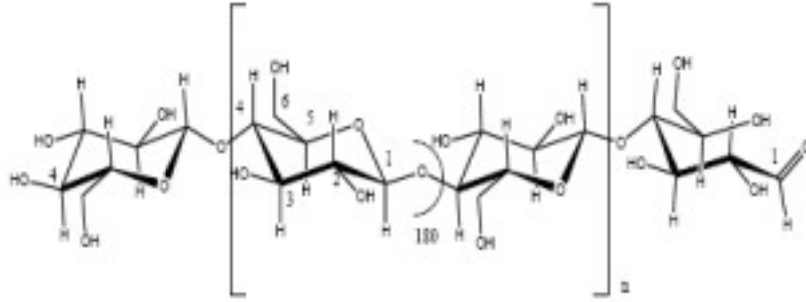
## 2.3.I الخصائص الكيميائية للسليلوز:

كان Payen Anselm أول من حدد التركيب الأولي للسليلوز في وقت مبكر في عام 1838، وجد أن السليلوز يحتوي على 44 إلى 45٪ من الكربون، و 6 إلى 5.6٪ من الهيدروجين والباقي تتكون من الأكسجين. استنادا إلى هذه البيانات، استنتج أن الصيغة التجريبية هي  $C_6H_{10}O_5$  ومع ذلك، فإن الهيكل الجزيئي الفعلي للسليلوز لا يزال غير واضح. [6]

قدم هاوورث اقتراح سلسلة تشبه الهيكل الجزيئي في أواخر 1920، في حين شتاودينغر قدمت الدليل النهائي على طبيعة البوليمر العالية لجزيء السليلوز .

السليلوز هو بوليمر خطي متصلب إلى حد ما يتألف من  $\alpha$ -D-glucopyranose وحدات (AGU) وترتبط هذه الوحدات معا من خلال (g) (-1 → C) روابط جاليكوسيدية تشكلت بين C-1 و C-4 من شقوق الجلوكوز المجاورة الشكل (I-2) في الحالة الصلبة، يتم تدوير وحدات AGU بنسبة 180 درجة بالنسبة لبعضها البعض بسبب قيود

الربط.  $\beta$  كل وحدة من وحدات AGU يحتوي على ثلاث مجموعات (OH) (hydroxyl) في مواضع 2-C و 3-C و 6-C. تختلف المجموعات الطرفية في أحد طرفي جزيء السليلوز تماماً في طبيعتها عن بعضها البعض، إن 1-C OH في أحد طرفي الجزيء عبارة عن مجموعة ألدهيد مع تقليل النشاط. تشكل مجموعات الألدهايد حلقة pyranose من خلال شكل hemiacetal داخل جزيئي. على النقيض من ذلك، فإن 4-C OH على الطرف الآخر من السلسلة عبارة عن مكون OH من الكحول وتسمى بالتالي النهاية غير القابلة للتخفيض. وقد عُرف من التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)، وعلم البلورات بالأشعة السينية والتحليل بالرنين المغناطيسي النووي NMR، أن حلقة AGU موجودة في شكل حلقة pyranose وأن هذا يعتمد تشكيل الكرسي 4-C1 الذي يشكل أدنى تشكيل للطاقة د-غلوكوبيرانوز. [6].



الشكل I.2 : التركيبة الجزيئية للسليلوز تمثل وحدة سيلسايوز كوحدة متكررة

يعتبر السليلوز بمثابة بوليمر شبه مرن، إن الاتحاد والصلابة النسبية لجزيء السليلوز يرجع أساساً إلى الترابط الهيدروجين داخل الجزيئي. هذه الخاصية هي تنعكس في اللزوجة العالية في المحلول، والميل الشديد إلى التبلور، وقدرته على تشكيل خيوط ليفية. وبفضل كذلك خاصية الصلابة في السلسلة من خلال الربط  $\beta$ -glucosidic الذي يمنح الشكل الخطي للسلسلة وتشكيل كرسي من حلقة البيرانوز أيضاً يساهم في تصلبها، وهذا يختلف عن الروابط  $\alpha$ -glucosidic في النشا [6].

#### I.4. طرق تحضير السليلوز :

هناك طريقتان رئيسيتان من عملية فصل الألياف الكيميائية معروفة في المجال: عملية فصل الألياف بطريقة كرافت واللب بالكبريتات.

**1.4.I. عملية كرافت:**

في هذه العملية تتم معالجة الخشب بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم عند درجة حرارة وضغط مرتفعين. يتم فصل المنتجات الناتجة عن اللب والحل الذي يحتوي على اللجنين المتحلل وهيميسليلوزوز. اليوم ، تعتبر عملية كرافت هي العملية المهيمنة على إنتاج عجينة الورق الكيميائية في العالم ، حيث تمثل أكثر من 90% من إجمالي التصنيع العالمي للعجينة الكيماوية المبيضة. تنتج عملية كرافت لبًا قويًا ، وبالتالي فإن الاسم - Kraft - يأتي من الكلمات الألمانية والسويدية للقوة. بعض عيوب عملية كرافت مقارنة بعملية الكبريتيت هي تكوين غازات كريهة الرائحة تسبب قلقًا بيئيًا ، وإنتاجية أقل ، ولبًا أعمق بكثير. [7]

**2.4.I. عملية الكبريتات:**

تعتمد هذه العملية على المحلول الحمضي لحمض الكبريت ( $H_2SO_3$ ) وأيون ثنائي كبريتات لكسر الرابطة بين السليلوز واللجنين. تفصل عملية فصل الألياف السليلوز عن اللجنين ونصف السليلوز تاركًا إياه في شكل ليفي يتم تنقيته وتجفيفه وشحنه على شكل لفات كبيرة.

عادة ما يحتوي السليلوز الذي ينتج من اللب على كمية صغيرة من اللجنين مما يؤدي إلى تغير لونه إلى اللون البني. يتم إجراء تنقية إضافية للسليلوز من خلال عدة خطوات تُعرف باسم التبييض واستخراج القلوبات. [8]

**5.I. مصادر السليلوز :****1.5.I. مصدر صناعي :**

عادة ما تأتي الألياف الاصطناعية من مواد تركيبية مثل البتروكيماويات. ولكن بعض أنواع الألياف الاصطناعية يتم تصنيعها من السليلوز الطبيعي، بما في ذلك الحرير الصناعي و الألياف الصناعية .

عناك نوعان من الألياف الصناعية ، الألياف المصنوعة من السليلوز حديث المعاد الأكثر تطوراً، و الألياف

المصنوعة من السليلوز المجدد مثل عملية الكوبرو أمونيوم وتعديلها[9].

### 2.5.I. مصدر طبيعي :

يوجد السليلوز في جدار الخلية النباتية وهو المادة الأساسية في تكوين النبات ويعتبر من أكثرها رواجاً 33% من المركبات الكيميائية الأكثر وفرة على وجه الأرض [10]، حيث يشكل قرابة بنية النباتات، وفي النبات كالقطن يمثل 80% من بنيتها و في الخشب 50% وفي المخلفات الزراعية .وأيضا في الورق المستعمل والأقمشة القطنية البالية[11]، يمكن تصنيف الألياف الطبيعية، وتتكون الألياف النباتية بصفة عامة من السليلوز: وتشمل القطن، والجوت، والكتان، والرامي، والسيزال، والقنب، تستخدم ألياف السليلوز في صناعة الورق والقماش.

تصنيفها مدون في الجدول(1.I)

الجدول 1.I : يوضح تصنيف الألياف النباتية.

نسبة السليلوز %	وصف أمثلة	الفئة
90	القطن	ألياف حياكة جمعت من البذور قطن، كابوك
33	السيزال، الصبار.الكتان، الجوت،القنب،رامي، الروطان، وألياف الكرة	ألياف ليفية الألياف التي تم جمعها من الأوراق. يتم جمع الألياف من الجلد أو اللحاء المحيط بجذع النباتات الخاصة بها.
50-40	الارز، الشعير،قش القمح، الخيزران،العشب،الأشجار	ألياف الساق الألياف هي في الواقع سيقان النبات
50-30	ألياف جوز الهند (جوز الهند).	ألياف الفاكهة يتم جمع الألياف من ثمرة النبات،

## 1- شجرة النخيل كمصدر طبيعي للسليلوز :

سوف نفضل في مخلفات شجرة نخلة التمر كمصدر طبيعي للسليلوز.



الشكل 3.I. صورة توضيحية لنخلة التمر.

## الوصف النباتي لنخلة التمر:

تتكون شجرة نخيل التمر من الأجزاء الرئيسية الآتية:

أ- الجذع :

وهو عبارة عن ساق طويل قائم غليظ أسطواني الشكل غير متفرع خشن السطح مكسو بما يسمى بالأعقاب أو الكرب أو الكرنافات (قواعد السعف) ينتهي بتاج كثيف. السعف كبير الحجم يبلغ متوسط ارتفاع الجذع في النخلة البالغة حوالي 15 متر وقد يصل الى ارتفاع 25 مترا أحيانا في بعض المناطق [12].

تختلف جذوع النخيل باختلاف الأصناف حيث يتراوح من 40-90 سم. عادة يكون البرعم في قمة الجذع phyllophore Bud Apical والذي يعرف بالجمارة هو المسؤول عن نمو الشجرة طوليا ونمو السعف أما النمو الطولي للنخلة فيتراوح من 30-90 سم.



الشكل I.4.: جذع شجرة النخيل

ب- السعف :



السعف مفردها سعفة عبارة عن ورقة مركبة ريشية كبيرة

يتفاوت طولها في الشجرة البالغة من 2 - 2.6 متر

معدل طول السعفة نحو متر [13].

من الملاحظ ان نمو السعف في البرعمة الطرفية (قلب النخلة) يكون على الشكل I.5.: صورة لسعف النخيل

شكل دفات تتراوح (3 - 5) دفات بالسنة، ويتوقف ذلك على الظروف البيئية ومدى نشاط وحيوية النخلة تضم كل

دفة عادة من 3-5 سعفات حديثة التكوين متقاربة جدا بعضها من بعضو تظهر وكأنها ملتصقة وخصوصها منطبق ومنطو

يشبه رأس الرمح .

تتكون السعفة الواحدة من الأجزاء الرئيسية التالية:

– النصل: ويكون فيه الخوص والأشواك.

– قاعدة: أو ( الكرناف أو الكرية) الجافة أو السوايق.

– الخوص: الوريقات على جانبي السعفة، وطول الخوص من 15-20سم، وعرضها من 1-3سم.

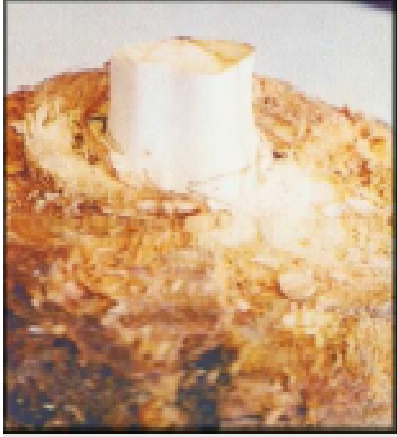
– الشوك: أو السالة وطوله من 6-15 سم ويكون في رؤوس الخوص.

ت- رأس النخلة :

وتسمى الجمارة أو قلب النخلة وتوجد الجمارة في مركز قمة الساق وسط تاج الأوراق وهي تشبه الكرنب من حيث اللون والشكل والتكوين، حيث تتكون من أوراق صغيرة حديثة السن (جنينية) متكاثفة وملتفة كما في

الشكل 6 وتتألف من:

- برعم رأسي.
- أوراق جانبية
- ليف.
- عصارة.



الشكل 6.I. : صورة رأس النخلة.

ث- العروق (الجدور) :

جدور النخلة تخرج من قاعدة الجذع في مجاميع كثيفة قد تمتد في الارض من ( 12-21م وعدددها بالمئات

وذلك لتثبيت النخلة في التربة وامتصاص الماء والمواد الغذائية.

ج- الإغريض:

وهو نورة الأزهار داخل غلافها في أشجار نخيل البلح سواء المؤنثة أو المذكرة وتخرج الأغريض في آباط الأوراق عمر سنتين ويطلق على الأغريض قبل انشقاق الغلاف أو الغمد أسماء كثيرة منها الطلع، الأكمام، الكوز، السيف، الخنصر، الحراب. ويعرف

الغلاف الذي يحيط بالنورة باسم الجف أو الاغريض أو القنصوة. [14]

الشكل 7.I. : الإغريض (الطبله)

وينشق الجف تلقائياً عند اكتمال تكوين الكوز وتظهر من خلاله شماريخ (العزق أو العرجون) وتحمل الشماريخ

أزهارا مذكرة في ذكور النخيل أو أزهار مؤنثة في إناث النخيل.

ح- الليف :

خيوط نباتية منسوجة على صورة لحمية وسدي أشبه بثومتين وموقع الليف بين

الجذع والكرابل.

خ- الكرناف :

الباقى من سعف النخلة على الجذع بعد قطعه والباقي هو الكرب.



الشكل I.8 : الليف والكرناف

- 1- **Dorée, Charles.** The methods of cellulose chemistry, including methods for the investigation of substances associated with cellulose in plant tissues. . London : Chapman & Hall, Ltd., 1947.
- 2- **Yusra Fuad Abed-al-hafiz Salameh .**METHODS OF EXTRACTING CELLULOSIC MATERIAL FROM OLIVE PULP .An-Najah National University, Palestine : Degree of Master of Science in Chemistry 2009 .
- 3- **Mari Granström .**Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications .Finland : Faculty of Science University of Helsinki.2009 .
- 4- **GKenneth A. Mason, Susan R. Singer , Peter H. Raven, George B. Johnson, Mc Graw Hill Jonathan B Losos :** العبيكان .السعودية العربية المملكة. الحياء علم : 2014 للنشر،
- 5- **J., and K. Adibkia Shokri .**Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications . InTech2013
- 6- **Sun, Run-cang.** Cereal strawas a Resousces for sustainable biomaterials and biofuels. B.V : Elsever , 2010.
- 7- **FDGD Devabaktuni, kulkarni, P.K., DIXIT, mudit, et al LAVANYA .** Sources of cellulose and their applications .International Journal of Drug Formulation and Research.pp23-22 ، 2011 .
- 8- **A. Hebeish, T. J. Guthrie.** The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers. Berlin Heidelberg New York : Springer Science & Business Media, 6 déc. 2012.

- 9- موسوعة مايوز العربية. السيليلوز. 2016-12-31.
- 10- **Fink, H. P., Weigel, P., Purz, H. J., & Ganster, J.** Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. Progress in Polymer Science. 26 9 2001, p. 1473.
- 11- عادل محمد علي الشيخ حسين. نخلة التمر في المصادر العربية. مجلة عالم الكتب، 11 4 ، 2018 ، 2 ، 2007.
- 12- أ.م حسام حسن علي غالب. أطلس أصناف نخيل التمر في دولة الإمارات المتحدة. الإمارات العربية المتحدة : مركز زايد للتراث والتاريخ، 2008.

## الفصل الثاني

لمحة عامة عن خلايا السليولوز

## II. خلات السليلوز:

## مقدمة

خلات السليلوز مادة بوليمرية بشكل خيوط او قطع تذوب جيدا في كل من الاسيتون، مثيل اثيل كيتون ، الكلوروفورم ولا تذوب في الماء او الكحول ، وتعتبر احد مشتقات السليلوز المهمة التي تدخل في صناعات مختلفة مثل صناعة الخيوط والألياف والأفلام الشفافة وكما مادة أساسية للصناعات البلاستيكية المختلفة [1]، كما امكن استخدامها في تصنيع أغشية بوليمرية انتقائية [2]، وتمثل خلات السليلوز أحد أسترات السليلوز الناتجة من عملية الأستلة (Acetylation) وذلك بتاثير حامض الخليك اللامائي وحامض الخليك الثلجي على السليلوز وبوجود حامض معدني كعامل مساعد ويكون السليلوز المستخدم في تصنيع المادة بشكل لب الخشب (woodpulp) أو زغب القطن [1] (Lintercotton) ، وقد عالجت إحدى براءات الاختراع [3]، مسألة الخمول الموجود في السليلوز وذلك بتعريض لب الخشب المضغوط إلى تيار من الهواء الساخن بحيث تكون درجة الحرارة للهواء المجفف الخارج بين (80 - 95)م° وهذا المدى يضمن عدم تأثر السليلوز كيميائيا وكذلك يساعد في خفض الرطوبة الى المدى المناسب والذي يتراوح بين (4-15%) وزنا استطاع (Amir) وآخرون [4]، تحضير خلات السليلوز ثم استخدامها في تشكيل بوليمر جديد مع متعدد الاثيلين ودرست خواص البوليمر الجديد وظهر بأنه يتمتع بمواصفات جيدة ، كما تمكن [5] (Lifeng)، وآخرون من تحضير خلات السليلوز باستخدام عامل مساعد صلب محمول على أوكسيد الزركونيوم ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) وبدون استخدام مذيب ودرسوا خواص الخلات المتكونة بواسطة FT-IR ، H.NMR وتم تحقيق درجة عالية من التعويض بمجموعة الاستيل .

## 1.II. تاريخ اكتشاف خلاات السليلوز :

تم تحضير خلاات السليلوز لأول مرة في عام 1865. يستخدم خلاات السليلوز كمنتج قاعدة الفيلم في التصوير، كعنصر في بعض الطلاءات، وكإطار مادة ل نظارة طبية [1]، يتم استخدامه أيضًا كملف الألياف الاصطناعية في صناعة مرشحات السجائر و لعب الورق. في فيلم فوتوغرافي، استبدال خلاات السليلوز فيلم نترات في الخمسينيات من القرن الماضي ، كانت أقل بكثير قابل للاشتعال وأرخص في الإنتاج.

في عام 1865 ، الكيميائي الفرنسي بول شوتزنبرجر اكتشف أن السليلوز يتفاعل معها أنهيدريد الخلل لتشكيل خلاات السليلوز. الكيميائيين الألمان آرثر إيتشنغرون و ثيودور بيكر اخترع أول أشكال قابلة للذوبان من خلاات السليلوز في عام 1903. [2]

في عام 1904 ، كميل دريفوس وشقيقه الأصغر هنري أجروا بحثًا كيميائيًا وتطويرًا على خلاات السليلوز في سقيفة في حديقة والدهم في بازل ، سويسرا ، والتي كانت آنذاك مركزًا ل صناعة الصبغ. لمدة خمس سنوات ، درس الأخوان دريفوس وجربا بطريقة منهجية في سويسرا وفرنسا. بحلول عام 1910 ، كانوا ينتجون فيلمًا ل صناعة الصور المتحركة، وكمية صغيرة ولكن متزايدة باستمرار من ورنيش الخلاات تسمى "مخدر"، لتوسيع صناعة الطائرات لتغطية الأجنحة التي تغطي الأجنحة و جسم الطائرة. [3]

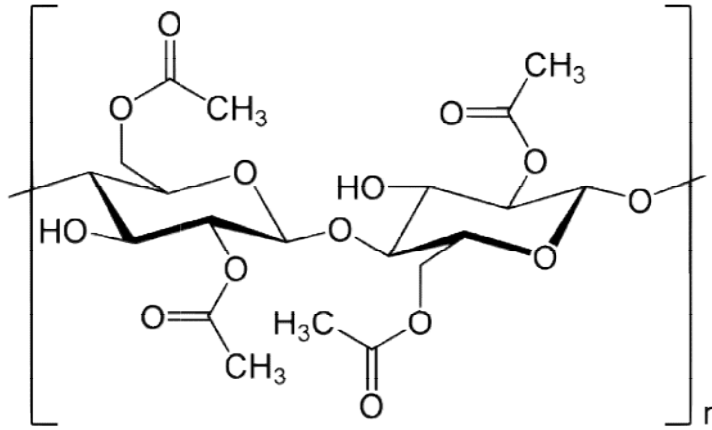
في عام 1913 ، بعد حوالي عشرين ألف تجربة منفصلة ، أنتجوا عينات معملية ممتازة من خيوط الغزل المستمرة ، وهو الشيء الذي استعصى على صناعة خلاات السليلوز حتى هذا الوقت. لسوء الحظ ، اندلاع الحرب العالمية الأولى تأجيل التطوير التجاري لهذه العملية.

في نوفمبر 1914 ، دعت الحكومة البريطانية الدكتور كاميل دريفوس للحضور إلى إنجلترا لتصنيع مخدر الخلاات ، وأنشئت "الشركة البريطانية لتصنيع السليلوز والكيموايات". في عام 1917 ، بعد أن دخلت الولايات المتحدة

الحرب ، كان وزارة الحرب الأمريكية دعا الدكتور دريفوس لإنشاء مصنع مماثل في الولايات المتحدة تم تشغيل كلتا العمليتين بنجاح طوال الحرب.

بعد الحرب ، عاد الاهتمام إلى إنتاج ألياف الخلات. كان الخيط الأول ذا جودة جيدة ، لكن مقاومة المبيعات كانت شديدة ، و الحرير عمل المرتبطين بحماسة لتشويه سمعة الخلات والثني عن استخدامها. ومع ذلك ، فإن لدن بالحرارة طبيعة الخلات جعلتها ألياف ممتازة لامتداد في النسيج لأن النمط كان دائماً ولم يتلاشى. أصبحت نفس الخاصية دائمة أيضاً صفات حقيقية تجارية لأول مرة ، وأعطت زخماً رائعاً لصناعة الملابس بأكملها. [3]

تم خلط الحرير والخلات في الأقمشة في البداية ، وتم مزج القطن أيضاً في الحال تقريباً ، مما جعل الأقمشة منخفضة التكلفة ممكنة عن طريق الألياف التي كانت أرخص من الحرير أو الخلات. اليوم ، يتم مزج الخلات بالحرير ، قطن ، صوف ، نايلون ، إلخ لإعطاء الأقمشة انتعاشاً ممتازاً للتجاعيد ، وثقلاً جيداً ، ومقبضاً ، وجودة اللف ، والتجفيف السريع ، وثبات الأبعاد المناسب ، وإمكانية نمط الصبغ المتقاطع ، بسعر تنافسي للغاية.



الشكل: 1.II. الصيغة الهيكلية لخلات السليلوز. تُظهر الصيغة الكيميائية قسماً من السليلوز مع مجموعتين من

الأسيتيل لكل وحدة جلوكوز

تعتمد ألياف خلات السليلوز ، وهي واحدة من أقدم الألياف الاصطناعية ، على القطن أو الشجرة اللب السليلوز ("البوليمرات الحيوية تم استبدال هذه "الألياف السليلوزية" في العديد من التطبيقات بألياف أرخص تعتمد على النفط) نايلون و البوليستر (في العقود الأخيرة [4] .

تشمل الأسماء التجارية للخلات Acele و Avisco و Celanese و Chromspun و Estron. [5] ،

تشارك الخلات في العديد من أوجه التشابه مع رايون، وكان يُنظر إليه سابقًا على أنه نفس النسيج. يختلف الخلات عن الرايون في توظيف حمض الإسيستيك في الإنتاج. [6] ، يلزم الآن إدراج هذين القماشين بشكل واضح على ملصقات الملابس رايون يقاوم الحرارة بينما الخلات عرضة للذوبان. يجب غسل الخلات بعناية إما عن طريق غسل اليدين أو التنظيف الجاف. تتفكك الملابس المصنوعة من الخلات عند تسخينها في أمجفف ملابس [8.7] .

تناسب طبيعة القماش القابلة للتنفس استخدامه كبطانة. يتم استخدام نسيج الخلات بشكل متكرر في فساتين الزفاف وغيرها من ملابس الزفاف. لمعانه اللامع وملمسه الناعم الحريري يجعله بديلاً صناعياً جيداً للحرير. [9]

## 2.II. تعريف خلات السليلوز :

ألياف الخلات هو: "الألياف المصنعة التي تكون فيها المادة المكونة للألياف عبارة عن خلات السليلوز. وحيث لا تقل نسبة الخلات عن 92 في المائة من مجموعات الهيدروكسيل ، يتم ثلاثي الخلات يمكن استخدامها كوصف عام للألياف."

خلات مشتق من السليلوز من خلال تفكيك لب الخشب في البداية إلى سليلوز أبيض رقيق منقى. لتصنيع منتج جيد ، يتم استخدام صفات خاصة من اللب ، مثل إذابة اللب. يمثل التفاعل غير المتكافئ للسليلوز مشكلة شائعة تؤثر على جودة منتج خلات السليلوز. يتفاعل السليلوز مع حمض الإسيستيك و أنهيدريد الخل في

حضور حامض الكبريتيك .يخضع لرقابة جزئية التحلل المائي لإزالة كبريتات وعدد كافٍ من مجموعات الخلات لإعطاء المنتج الخصائص المطلوبة.

### II.3. إنتاج خلاات السليلوز ومراحله :

#### II.1.3. إنتاج خلاات السليلوز:

حتى يومنا هذا ، لم يتم اكتشاف أي عملية للإنتاج المباشر لخلات السليلوز. نظرًا لأن محاولات إنتاج الأسترة الجزئية للسليلوز تؤدي فقط إلى مزيج من السليلوز غير الأسيتيل والأسيتيل بالكامل ، يتم تطبيق تخليق من خطوتين: يتم تحويل السليلوز أولاً بالكامل إلى ثلاثي خلاات السليلوز ثم التحلل المائي إلى خلاات السليلوز بدرجات منخفضة الأسترة. وهكذا يتم أولاً تحويل السليلوز بالكامل إلى ثلاثي خلاات السليلوز ثم يتم إنتاج خلاات السليلوز بدرجات منخفضة من الأسترة عن طريق التحلل المائي.

يتم خلط السليلوز المحضر مع حمض الأسيتيك الجليدي ، أنهيدريد الخل ، عمر الخليط 20 ساعة يحدث خلالها التحلل المائي الجزئي ويتسبب الراتينج الحمضي على شكل رقائق. يتم إذابة هذه في الأسيتون ويتم تنقية المحلول عن طريق الترشيح. يُيثق المحلول عن طريق الدوران في عمود من الهواء الدافئ. يتم استرداد المذيب. يتم شد الشعيرات وجعلها على شكل مخاريط أو بكرات جاهزة للاستخدام. يتم نسج الشعيرات أخيرًا إلى ألياف [10].

## II.3.2. مراحل الإنتاج :

ينقسم الإنتاج إلى مراحل العملية التالية :

- التكيف الميكانيكي لللب : يتم رجفان اللب ، الذي يتم توفيره عادةً على شكل لفائف أو عجينة الورق ، عن طريق أنواع مختلفة من آلات التقطيع ، مثل مطرقة وأقراص التكرير ، حيث يضمن الترتيب المتتابع لكلا النوعين من آلة التقطيع الذوبان الأمثل [11].

المعالجة الكيميائية المسبقة: يتم معالجة السليلوز الليفي بحمض الأستيك (إذا لزم الأمر مع إضافة كميات صغيرة من حامض الكبريتيك) مع التحريك المعتدل عند 25 درجة مئوية إلى 50 درجة مئوية لمدة ساعة تقريبًا ، مما يؤدي إلى استمرار التبخر والتكثيف لحمض الأستيك في مسافات بين جزيئات الألياف. يؤدي هذا إلى تضخم جزيئات السليلوز ، مما يسهل انتشار جزيئات المذيبات في هذه الجسيمات خلال مرحلة المعالجة التالية. بالإضافة إلى المعالجة المسبقة لبخار حمض الأستيك ، هناك أيضًا معالجة مسبقة في حالة اللب الرقيق. في هذه العملية ، يتم إدخال السليلوز في كميات كبيرة من الماء أو حمض الأستيك المخفف ويتم تقليبها بشكل مكثف. تؤدي خطوات العملية اللاحقة مثل الضغط أو الطرد المركزي إلى زيادة تركيز السليلوز في اللب باستمرار. في الوقت نفسه ، يضاف حمض الأستيك بتركيزات أعلى من أي وقت مضى. ميزة هذه العملية هي توفير التقطيع ، حيث يمكن إضافة طبقات السليلوز مباشرة في الخزان المقلوب [12].

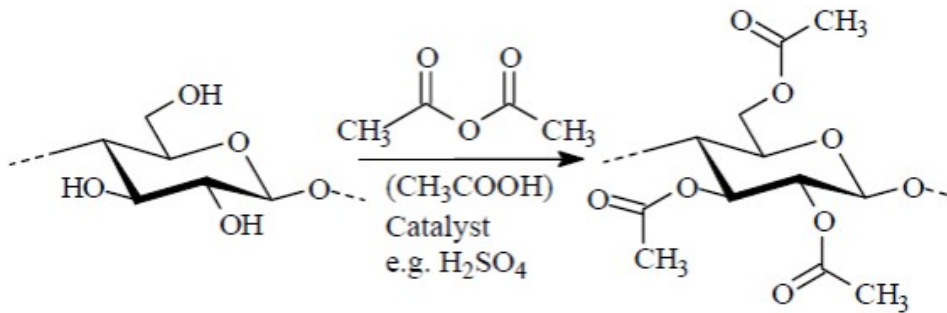
- أستيل السليلوز: في الإنتاج التجاري لخلاات السليلوز ، فإن عملية حمض الخليك أو ال عملية كلوريد الميثيلين عادة ما تستخدم للأستلة. في عمليات حمض الأستيك ، تتفاعل كتلة السليلوز المعالجة مسبقًا في خليط أستيل من حمض الأستيك المذيب مع زيادة أنهيدريد الأستيك ، والذي يعمل كعامل أسترة ، ومع حمض الكبريتيك كعامل مساعد في ظل خلط ميكانيكي قوي. يكون التفاعل شديد الحرارة وبالتالي يلزم تبريد أوعية التفاعل بشكل مكثف. يتم إنهاء عملية الأسترة بإضافة الماء عندما يتشكل خليط تفاعل عالي اللزوجة من اللب الليفي. يجب أن يكون هذا

المحلول خاليًا من الهلام وله اللزوجة المرغوبة. في عملية كلوريد الميثيلين ، يتم استخدام كلوريد الميثيلين في خليط الأستيل كمذيب بدلاً من حمض الأستيك. نظرًا لأنه يمكن إزالة كلوريد الميثيلين منخفض الغليان بسهولة عن طريق التقطير ، يتم تحقيق التحكم في العملية حتى مع المحاليل عالية اللزوجة. حتى في درجات الحرارة المنخفضة يمكن أن يذيب ثلاثي خلاات السليلوز جيدًا. يمكن استخدام كمية صغيرة من حمض الكبريتيك كعامل مساعد ، ولكن غالبًا ما تستخدم أيضًا حمض البيركلوريك. ومع ذلك ، عادةً ما يتم تكوين حمض الأستيك أيضًا كمنتج ثانوي للتفاعل ، بحيث يكون المذيب في النهاية خليطًا من كلوريد الميثيلين ، أنهيدريد الأستيك وحمض الأستيك. عملية غير متجانسة نادرة للغاية هي عملية خلاات الألياف ، والتي تستخدم فقط لإنتاج ثلاثي خلاات السليلوز كمنتج نهائي. في هذه العملية ، يتم تعليق السليلوز في مادة غير مذيبة (مثل البنزين (وأستره مع أنهيدريد الخل في وجود حمض البيركلوريك كمحفز [12]).

- التحلل الجزئي: للحصول على أنواع خلاات السليلوز الثانوية المرغوبة ، يتم الحصول على ثلاثي خلاات السليلوز بالتحلل المائي. لهذا الغرض ، يتم تسخين محلول ثلاثي الخلاات عادة إلى 60 إلى 80 درجة مئوية في وجود محفز حمضي (حمض الكبريتيك عادة) عن طريق إضافة الماء عند التقليب والتسخين. يتم التحكم في التحلل المائي عن طريق تركيز حامض الكبريتيك وكمية الماء ودرجة الحرارة بطريقة تجعل التحلل الجزئي المطلوب (انشقاق السلسلة) يتحقق. يتم بعد ذلك إيقاف عملية التحلل المائي بإضافة الأملاح الأساسية (على سبيل المثال .صوديوم أو خلاات المغنيسيوم) التي تحيد الحفاز الحمضي.
- ترسيب خلاات السليلوز: عند ترسيب خلاات السليلوز من محلول التفاعل باستخدام حمض الأستيك المخفف ، من المهم الحصول على رقائق خلاات السليلوز المنتظمة والقابلة للغسل بسهولة. قبل الترسيب ، يجب تقطير أي كلوريد ميثيلين بالكامل. ثم يتم استعادة حمض الأستيك.

- الغسيل والتجفيف: من خلال الغسيل المكثف ، الذي يتم عادةً في اتجاه معاكس ، يجب إزالة حمض الأسيتيك من الرقائق وصولاً إلى أصغر الآثار ، وإلا فإن التلف (تفحم) أثناء عملية التجفيف. بعد الضغط على سائل الغسيل ، تجفف الرقائق على مجفف سير ناقل يتدفق من خلاله الهواء الساخن إلى محتوى رطوبة متبقي يبلغ حوالي 2-5٪. للإنتاج اللاحق لـ مركبات قولبة لدن بالحرارة عالية الجودة ومستقرة حرارياً وذات ألوان زاهية وثابتة الألوان ، كما يتم تبيض رقائق خلاات السليلوز وتثبيتها في خطوات عملية إضافية (لتقليل التدهور الحراري وتغيير اللون) قبل التجفيف النهائي [13].

- خلط الرقائق: الخطوات النهائية مشابهة لمعالجة المواد البلاستيكية الأخرى: قبل نقل رقائق خلاات السليلوز إلى حاوية تجميع حيث يتم نقلها إلى مصانع المعالجة المناسبة ، يتم خلط الرقائق بطريقة محكمة بدقة. هذا للتعويض عن انحرافات خلاات السليلوز من دفعات الإنتاج المختلفة. للعديد من خطوات المعالجة الإضافية ، عادة ما يتم طحن الرقائق إلى مساحيق دقيقة مسبقاً. من أجل التمكن من استخدام خلاات السليلوز في طرق معالجة البلاستيك مثل القولبة بالحقن ، يجب أيضاً خلط المسحوق مع الملدنات المناسبة والمواد المضافة الأخرى ، مثل المضافات الوظيفية للتثبيت الحراري والتجوية والأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، يمكن تكييف المخاليط مع متطلبات المعالجة اللاحقة. من المركب الناتج عن الذوبان ، يتم إنتاج حبيبات يمكن توصيلها إلى معالجات البلاستيك [14].



معادلة 1.II. يمثل مراحل تحضير خلاات السليلوز

قائمة مصادر ومراجع الفصل الثاني

1. N. Shreve ., *Chemical process industries* . 1977 , 4<sup>th</sup> Ed . , Mc. Graw Hill .
2. S.K. Hoon , J.K. Yong ,,*J. Chem Mater.* 2001 , 13 , 1720
3. U.S patent 5114535. *Process for the production of cellulose acetate from wood pulp* . 1992.
4. A. Al-Ahmed , et al . *J. Synthetic Metals* . 2004 , 149 , 29 .
5. Y. Lifeng , et al . *J. polymer Research* 2006 , 13 (5) , 375 .
6. *Morgan, Erinn (May 2018)*. Eyeglass Frame Materials. *All About Vision*. Retrieved August 7, 2013.
7. *Meade, Richard Kidder; McCormack, Harry; Clark, Laurance T.; Sclater, Alexander G.; Lamborn, Lloyd (1905)*. Chemical Age. 3. *McCready Publishing Company*.
8. *Morris, Peter John Turnbull (1989)*. The American Synthetic Rubber Research Program. *University of Pennsylvania Press*. p. 258. ISBN 978-0-8122-8207-8.
9. Fabric Information: Acetate & Viscose, NY Fashion Center Fabrics. Archived August 26, 2013, at the Wayback Machine
10. trade names Archived October 28, 2008, at the Wayback Machine
11. Rayon and Acetate Fabrics to be Separately Labelled in Future. The Southeast Missourian. *February 12, 1952*. Retrieved December 25, 2013.
12. Jump up to:<sup>a</sup> <sup>b</sup> "Synthetic Fabrics in Menswear – Rayon and Acetate". *Real Men Real Style*. 2010-09-20. Archived from the original on November 5, 2012.
13. Fiber Characteristics | Acetate". *Fabric Link*. Archived from the original on September 25, 2013.
14. Acetate Fabric". *Wedding Shoppe, Inc*.
15. Acetate". *Swicofil*. Retrieved October 10, 2011.
16. Menachem Lewin (Hrsg.): Handbook of Fiber Chemistry. Third Edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton 2007, ISBN 0-8247-2565-4, S. 778–784.
17. Ludwig Bottenbruch (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch 3/1 – Technische Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetate, Polyester, Celluloseester. Carl Hanser Verlag, München/Wien 1992. ISBN 3-446-16368-9, S. 404–408
18. Zakhar Aleksandrovič Rogowin: Chemiefasern: Chemie – Technologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York 1982, ISBN 3-13-609501-4, S. 182–186.

19. Hans Domininghaus (Hrsg.): Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 6., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 2005, ISBN 3-540-21410-0, S. 1461

# الجانب التطبيقي

# الفصل الثالث

## الفصل العملي

## مقدمة

إن الهدف من هذا البحث هو تحضير خلاصات السليلوز باستخدام مادة أولية هي غمد طلع النخيل والذي يمثل جزء من أجزاء نخلة التمر . حيث تعتبر الأعداد الهائلة للنخيل مشجعا على استخدام أجزاء منها كمادة أولية أساسية لمختلف الصناعات وعلى سبيل المثال تبلغ أعداد الجريد المقطوعة سنويا بمحدود (210 مليون ) [1].

ان الاطلاع على الأدبيات المتيسرة حول المكونات الكيميائية لأجزاء النخلة تمهيدا لاستخدامها كمواد أولية يبين قلة هذه الأدبيات وإنها لا تتناسب وأهمية هذه الشجرة المباركة .

إن أول إشارة لتحضير عجينة اللب من أجزاء النخلة ( الأوراق ) ذكرت من قبل الباحث ( Numan ) وذلك في عام (1935) [2]، كما أشار ( Ezzat ) إلى انه من السهل تقنيا تحضير اللب (Pulp) المستخدم للصناعات المختلفة مثل صناعة الورق وذلك باستخدام ( أوراق النخيل ) كمادة أولية. [3]

كما درس ( Bukhaev ) جريد النخيل دراسة معمقة من ناحية المكونات الكيماوية وبين انه يحتوي على نسبة جيدة من السليلوز الكلي (Holocellulose) تبلغ (55.6%) وبين كذلك إن نسبة الالفا - سليلوز ((السليلوز الحقيقي)) هي (33.5%) وهذه النسبة أعلى عما موجود في ساق العنق والكرب. [4]

ولم نجد بين الأدبيات المتوفرة ما يشير إلى تحضير خلاصات السليلوز باستخدام سليلوز مصدره جزء من أجزاء غمد طلع نخل التمر .

III. استخلاص السيليلوز :

III.1. المواد والأدوات المستعملة :

جدول III.1 المواد والأجهزة المستعملة

المواد المستعملة	الأدوات والأجهزة المستعملة
NaOH	مسخن كهربائي مرفق بجهاز قياس الحرارة
HCL	غربال
حمض الخل	ميزان إلكتروني حساس
الماء المقطر	فرن كهربائي (Etuve)
ماء الجافيل	ارلن ماير
	حجر تحريك
	ورق ترشيح
	بيشر (50،500، مل)
	جهاز الأشعة تحت الحمراء IR
	الماسح الضوئي الإلكتروني M.E.B
	جهاز DRX

## 2.III. مراحل استخلاص السليلوز :

تم أخذ عينة من غمد طلع النخيل اليابس، ثم تقطيعها وطحنها جيدا للحصول على 140g من المادة الأولية .

- **المرحلة 1** (الغسل بالماء المقطر) : تسخين 2L من الماء المقطر في إرلبن ماير على صفيحة مسخنة عند درجة حرارة  $100^{\circ}\text{C}$  بعد الغليان إضافة 100 غ من مسحوق غمد طلع النخيل وتركها تغلي مع التحريك المستمر لمدة 1 ساعة، ثم الترشيح وتجفيف المادة الصلبة.
- **المرحلة 2** (المعالجة بالHCl) : تمت معالجة المادة بمحلول HCl وذلك بوضعها في إرلبن به 1.5L من محلول حمض كلور الماء تركيزه 2M ووضعه في صفيحة تسخين عند  $85^{\circ}\text{C}$  وتركه لمدة ساعة مع التحريك المستمر، ثم الترشيح وتكرار العملية مرة أخرى مع الغسل جيدا بالماء المقطر وتجفف العينة الصلبة .



الشكل 1.III صورة تبين معالجة العينة بـ HCl

- المرحلة 3 (المعالجة ب NaOH) : تم أخذ 120 g من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ووضعها في إرلن به 1.5L من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه 2M، ثم وضعه في صفيحة تسخين، حيث تم وضع العينة "A2" في المحلول عند  $85^{\circ}\text{C}$  مع التحريك المستمر لمدة ساعة، ثم نقوم بالترشيح وتكرار العملية 3 مرات وبعد الترشيح الأخير تغسل بالماء المقطر وترك العينة الصلبة تتجفف في الفرن عند درجة الحرارة 60 درجة مئوية.



الشكل 2.III. صورة تبين معالجة العينة ب NaOH

- المرحلة 4 (عملية التبييض) : وضع 600ml من الماء المقطر مع 5ml من حمض الخل ثم نضيف 1L من الجافيل في إرلن ماير ووضعها في صفيحة التسخين وضبط درجة الحرارة عند  $60^{\circ}\text{C}$  ثم إضافة المادة "A3" مع التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة، ثم الترشيح وتكرار العملية مرة أخرى.

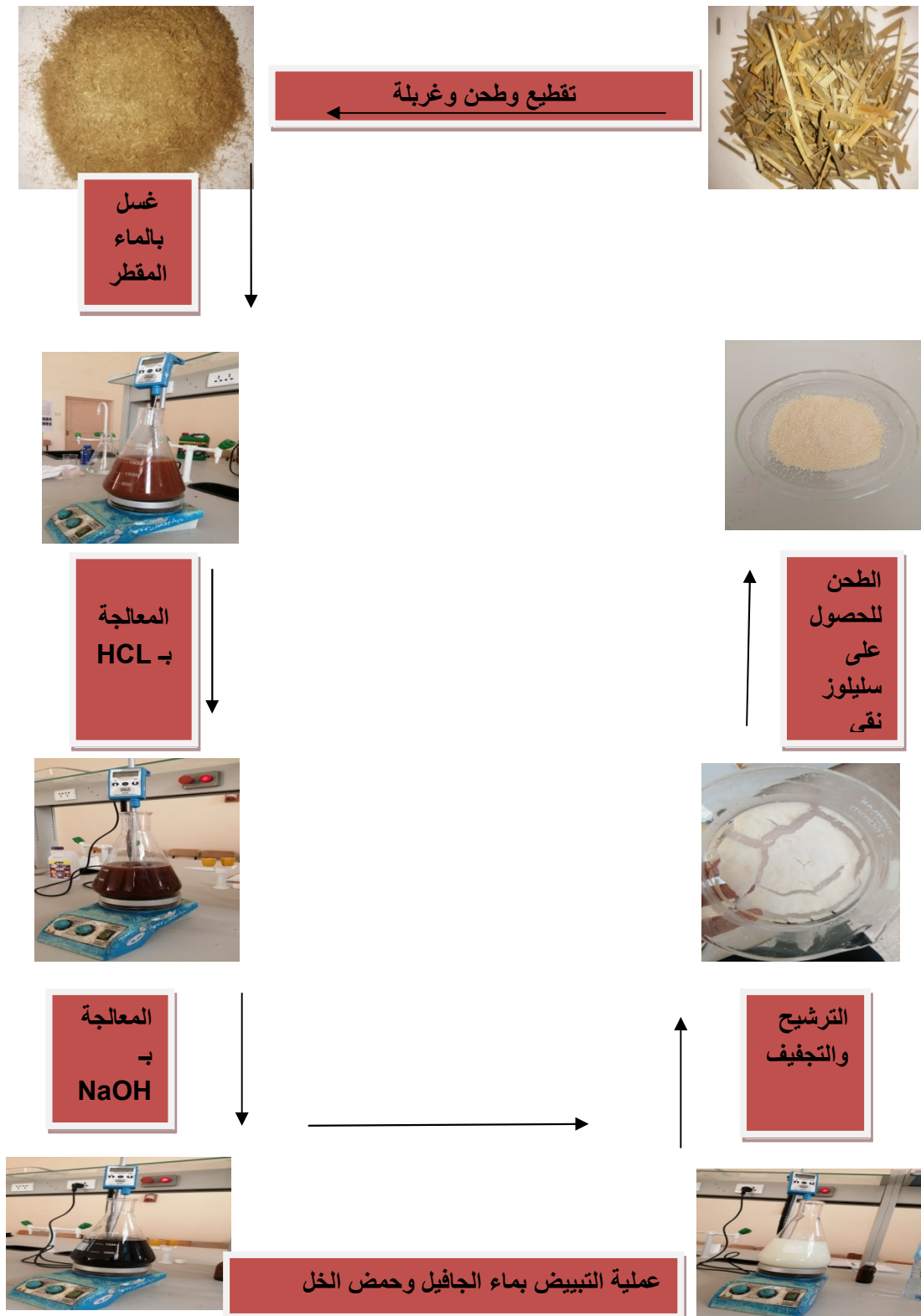


الشكل 3.III. صورة تبن تبيض العينة

- ترشيح ثم تجفيف المادة الصلبة في الفرن وطحنه
- لنحصل على سيللوز نقي .



الشكل 4.III. صورة تبن تبيض العينة



الشكل III.5. مخطط يوضح خطوات استخلاص السليلوز من سعف النخيل

### III.3. مردود الاستخلاص

بعد عملية الاستخلاص للمادة النباتية تحصلنا على كتلة من السليلوز قدرها 60g و منه :

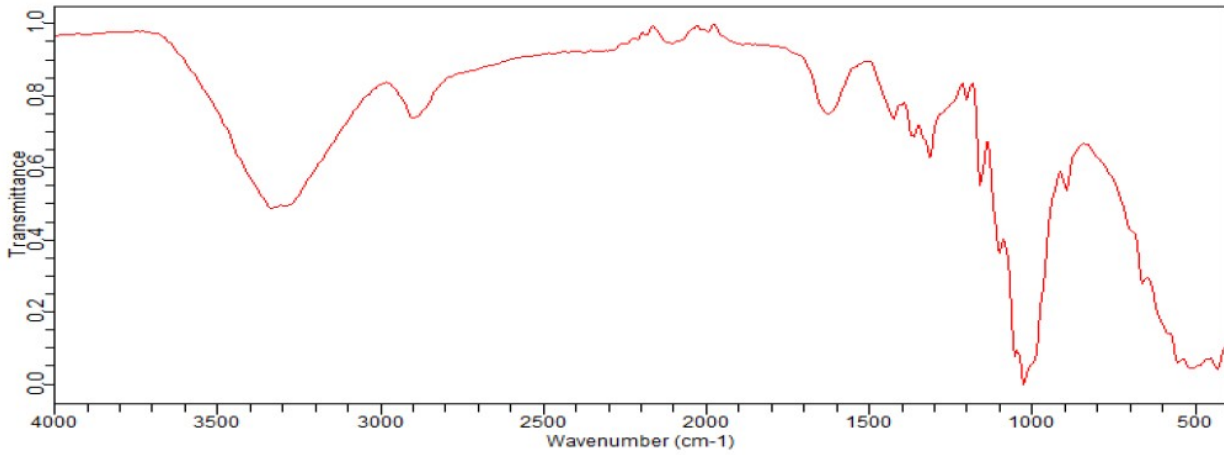
### III.4. التحليل باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل III.6. طيف للأشعة تحت الحمراء للسليلوز المحضر .

إن من أهم القمم المميزة في هذا الطيف هي القمة عند (3350) سم<sup>-1</sup> التي تعود إلى استطالة الرابطة (stretching)

الموافقة لمجموعة (-OH) الموجودة في وحدة الجلوكوز المكونة لجزئية السليلوز ، والقمة الأخرى عند (2900) سم<sup>-1</sup>

العائدة إلى استطالة الرابطة (C - H) الأليفاتية .



الشكل III.6. طيف للأشعة تحت الحمراء للسليلوز المحضر

## III.5. مراحل تحضير خلات السليلوز

## المرحلة 1

في دورق سعة 500 مل ، تم وضع 5 غ من السليلوز ،  
يضاف اليه 15 مل من حمض الخليك الجليدي و 1  
مل من حمض الكبريتيك 95 % ، يتم تسخين الخليط  
باستعمال التقطير المرتد عند درجة حرارة تتراوح  
بين 80 و 90 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة



الشكل III.7 التقطير المرتد للسليولوز

## المرحلة 2

، ويتم فصل الخليط وتبريده بالماء ، بعد إضافة 15 مل من أمهيدريد الخل ، ويسخن الخليط مرة أخرى عند درجة  
حرارة  $T=70$  درجة مئوية حتى يختفي السليلوز تمامًا (حوالي 15 دقيقة). يتم تبريد الوسط و 15 مل من محلول مائي  
من حمض الأسيتيك بنسبة 20% من حيث الحجم.

## المرحلة 3

الترسيب: بعد التبريد الكامل تصب محتويات القارورة في كأس 500 مل يحتوي على 400 مل من الماء المقطر البارد  
يضاف ببطء مع التحريك .

ثلاثي الخلات من رواسب السليلوز ، يتم ترشيحه في بوختر ويتم غسل المنتج بالماء يتم تكرار عملية الغسيل عدة  
مرات حتى يتم تبييد ماء الغسيل (pH المأخوذ باستخدام ورق الأس الهيدروجيني) ، يجفف المنتج النهائي في فرن عند  
85 درجة مئوية إلى أن تصبح الكتلة ثابتة.

### III.1.5. تنقية الإستر المحضر

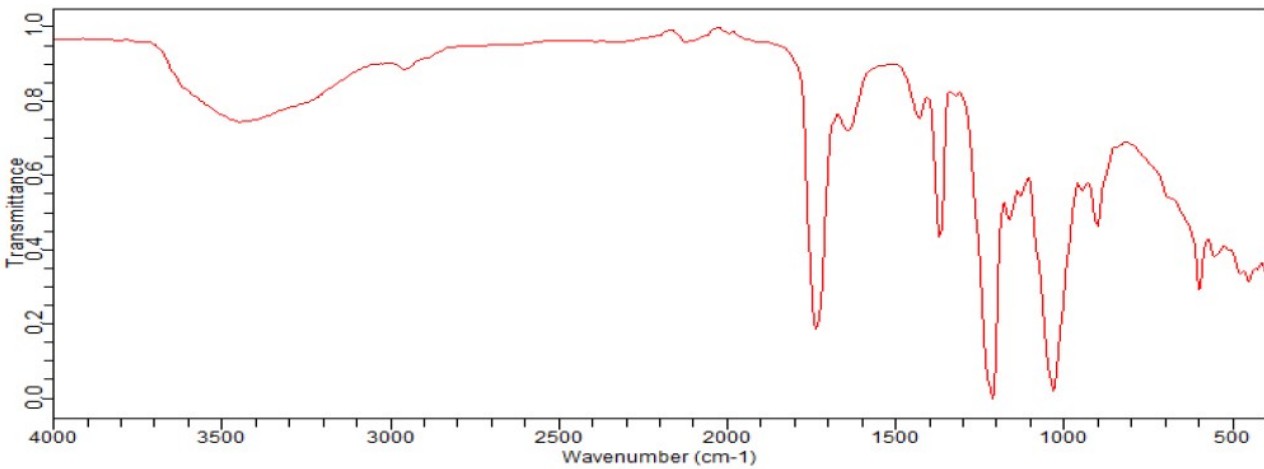
في عملنا طريقة التنقية عن طريق الترسيب

في دورق كبير ، يتم إذابة كمية من إستر السليلوز CTA الحد الأدنى من المذيب ، وهو حمض الأسيتيك ، يطرد الخليط عند 4000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة ثم يتم ترشيحها من خلال زجاج متكلس ، يتم ترسيب المرشح بكمية زائدة من الماء البارد، يتم إجراء ترشيح بوختر لاستعادة الإستر منقى ، يتم تجفيف الأخير في فرن عند 80 درجة مئوية إلى كتلة ثابتة ، مظهر يتم الحصول على مسحوق أبيض. عائد التنقية الشامل هو 97٪.

III.2.5. مردود التفاعل: مردود التفاعل بعد عملية الاسترة كالتالي:  $R = \frac{2}{5} \times 100 = 40\%$

### III.3.5. طيف الأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز.

يبيّن الشكل III.7. طيف الأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز . ان من اهم القمم المميزة لتكون خلات السليلوز والتي اشارت اليها العديد من المصادر [4, 5] . هي القمة عند (1750) سم<sup>-1</sup> ، اذ يلاحظ من الشكل (2) وجود هذه القمة والعائدة الى استطالة مجموعة الكربونيل (C=O) مجموعة الخلات . كما ان القمة عند (1240) سم<sup>-1</sup> تعود الى استطالة الرابطة (O-C) العائدة إلى مجموعة الخلات أي (O-CO-CH<sub>3</sub>) اما القمة العريضة بحدود (3400) سم<sup>-1</sup> فإنها استطالة إلى مجموعة (-OH)



الشكل III.9. طيف للأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز المحضر

قائمة مصادر ومراجع الفصل الثالث

1. Central statistical organization , Republic of Iraq 1981 Dept of Agricultural statistics , Ministry of planning .
2. Sh. Numan , Unpublished Report . 1935 , Forest Product Lab , Wisconsin , USA .
3. S. Ezzat . *J. Cellulose Chemistry and Technology* , 1974, **8**,627 .
4. V. Bukhaev , F.S.Zaki. *J. Date palm* ,1983, **2**(1) , 129 .
5. K. Nakamoto . *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* , 1970, 2<sup>nd</sup> edition , John wiley and Sons , inc , P:224 .

# الخاتمة

## الخاتمة

من المتعارف عليه أن النبات هو من أول الكائنات التي وجدت على سطح الأرض و منذ ذلك الوقت

اكتسبت هذه النباتات صفة هائلة في الانتشار و التطور شيئا فشيئا أدى بالباحثين إلي تصنيفها في مجموعات.

شجرة النخيل من بين الأشجار المنتشرة في العالم ، حيث تحتوي أصنافا مختلفة وأنواعا عديدة ، مما أدى الى اكتسابها

مكانة جيدة وذلك راجع لجودة و تنوع منتوجها هذا من جهة و من جهة متوج شجرة بحيث من أهم المحاصيل الزراعية

في العالم.

بما أن منطقة واد سوف منطقة زراعية بامتياز نجد فيها انتشار واسع في زراعة النخيل التي جعلت الولاية تحتل المراتب

الأولى وطنيا

و من ناحية الإنتاجية ينتج عنه كميات معتبرة من المخلفات النباتية التي تحرق و تضيع في البيئة.

لو لهذا إرتأينا في دراستنا و التي كانت عبارة عن استخلاص السليلوز من المخلفات النباتية

طبقناها على غمد طلع النخيل (من مخلفات النخيل) ، ومن خلال ما توصلنا إليه من نتائج وجودنا أن هذه العينة تحوي

كمية معتبرة من السليلوز و مردود السليلوز الناتج ،

وفي الأخير يمكننا أن نستنتج من هذه الدراسة ما يلي:

✓ يمكننا استخدام مخلفات النخيل (غمد طلع النخيل) كمصدر لاستخلاص السليلوز.

✓ غمد طلع النخيل يحتوي على كمية معتبرة من السليلوز ذو خصائص جد ممتازة.

يمكننا أن نقترح في آفاق الدراسة ، تحسين الطريقة المتبعة في دراستنا وتتمين مخلفات شجرة النخيل بما ان نتيجتنا

أعطت كمية من مادة السليلوز ذو جودة عالية من السليلوز الناتج من مخلفات شجرة النخيل. مع العلم أن العينة حاضرة

لتحضير مركبات نانوي.

✓ يمكن أن نثمن هذه الدراسة ونزيد من نسبة وكمية استخلاص خلاص السليلوز بتحسين الطرق المستعملة

في المستقبل