رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي–

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد:

عياشي محمد العيد

فاضل أيوب

تحت عنوان:

Preparation of chitosan from aquatic wastes and its application in the removal of organic pollutants.

تحضير الشيتوزان من القشريات البحرية واستخدامه لإزالة الملوثات العضوية.

نوقشت يوم: 2022/06/15

أمام لجنة المناقشة:

أحمادي رضا	أستاذ تعليم عالي	جامعة الوادي	رئيسا
محلو أحمد	أستاذ محاضر صنف " أ "	جامعة الوادي	ممتحنا
زبيدي عمار	أستاذ محاضر صنف " أ "	جامعة الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2022/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

Abstract

In this research work, a new magnetic Schiff's base-chitosan-Benzil/cellulose/Fe_3O_4 (Cs-Bz/ Ce/Fe_3O_4) was developed to be a promising and recoverable adsorbent for Congo red (CR) removal from the aquatic environment. Prepared composite beads were characterized by FTIR and SEM. Parametric optimization by Box–Behnken design (BBD) was made to optimize the synthesis condition (loading cellulose into polymeric of Cs) in addition to adsorption operation parameters (adsorbent dose, solution pH, temperature, and contact time). The highest CR dye removal (99.73%) can be achieved by loading 25% Cellulose into Cs (Cs/ Ce-25), and at optimum adsorption operation parameters (adsorbent dose of 0,2 g, pH of solution 10, temperature of 45°C, and contact time of 65 min). At these optimum conditions, the maximum adsorption capacity was found to be 90,09 mg/g. The best isotherm and kinetic models were Freundlich model and pseudo-second-order kinetic model, respectively. The output of this research confirms that Cs-Bz/ Ce-25/Fe_3O_4 is a superior, recoverable, and environment friendly biohybrid adsorbent. The remarkable output of this research can open a window for other possible significant applications such as tenement of real waste water, removal of heavy metal ions.

Keywords: Chitosan, Cellulose, Congo red dye; Adsorption mechanism; Isotherm models

الملخص:

في هذا العمل البحثي، تم تطوير قاعدة شيف انطلاقا من تعديل شيتوزان بنزيل / السليلوز / Fe_3O_4 المغناطيسي (Cs-Bz / Ce / Fe_3O_4) لتكوين مادة مازة واعدة وقابلة للاسترداد لإزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) من محاليلها المائية. حيث استخدمت تقنيات تحليلية مختلفة لدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية ومنها: FT-IR و SEM .تم الاستعانة بتصميم (Box-Behnken design) لتحسين حالة التحميل (تحميل Ce في Cs) بالإضافة إلى متغيرات عملية الامتزاز (جرعة المُمتزات، درجة الحموضة في المحلول، درجة الحرارة، وقت التلامس). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة إزالة CR (99,73%) يمكن تحقيقه عن طريق تحميل 25% (Cs/Ce-25) تحت الظروف الامتزاز المُثلى (جرعة الماز 0,2g، pH=10 ، درجة الحرارة 45°C ، وقت التلامس 65min). تم وصف نتائج الامتزاز بشكل جيد بواسطة النماذج الحركية من الدرجة الثانية و نماذج Freundlich . تم العثور على قدرة امتزاز قصوى بلغت 90,09 mg/g. تؤكد نتائج هذا البحث أن Cs-Bz /Ce-25/ Fe_3O_4 هي مادة مازة متفوقة وقابلة للاسترداد وصديقة للبيئة. يمكن لمخرجات هذا البحث أن تفتح نافذة للتطبيقات المهمة الأخرى الممكنة مثل تثبيت مياه الصرف الحقيقية، وإزالة أيونات المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان، السيليلوز، صبغة أحمر الكونغو، آلية الامتزاز، نماذج الايزوتارم.

شكر وعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

{ الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَـذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ }

صدق الله العظيم

سورة الاعراف. الآية 34

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات، أما بعد

مع وضع اللمسات الاخيرة لعملنا اغتنمنا الفرصة لنتوجه اليكم بهذه السطور التي تحمل في ثناياها لكم أسمى عبارات الشكر والتقدير.

شكرا لك أستاذنا الفاضل زبيدي عمار على وقتك الثمين الذي قدمته لنا على جهودك التي بذلتها لتوجيهنا على كل ما اعطيته لنا فأنت لم تبخل علينا بشيء، شكرا لقبولك الإشراف علينا

شكرا لكم أساتذتنا الكرام أحمادي رضا ومحلو أحمد لقبولكم دعوة المناقشة

شكرا لكل الأساتذة الذين ساعدونا وأخص بالذكر الأستاذ رغيوة عبد الله وطالبة الدكتوراه الأستاذة عليه خولة والأستاذة ترعة حفيظة إلى جانب بقية المخبريات بمخبر كلية العلوم الدقيقة على وافر المساعدات التي قدموها لنا فنشكركم جزيل الشكر.

شكرا لكل من ساهم في اتمام هذا العمل من بعيد أو من قريب.

اهـداء

أهدي ثمرة جهدي هذا الى من كانت دعواتها سر نجاحي الى من دعمتني في افراحي واقراحي الى التي جعل الله الجنة تحت اقدامها الى نبع الحنان و بسمة الزمان و سر الكيان حفظها الله أمي

الى من ضحى لنعيش الى من كافح لنتعلم الى نبع العطاء الى بلسم الشفاء الى الغالي ادامه الله أبي

الى من تحمل اعينهم ذكريات طفولتي الى سندي في الحياة الى الذين تشد بهم الآزار اخوتي و أخواتي

الى كل اهلي و اقاربي من الاجداد الى الاحفاد...

الى الذي تحمل معي متاعب هذا الجهد و تقاسم معي شقاءه الى زميلي أيوب فاضل

الى كل دفعة الكيمياء 2022 التي تقاسمت معي حلاوة العلم...

الى كل من وسعه قلبي و لم يذكره لساني و لم تسعه اسطري و عباراتي...

اليكم جميعا اهدي عملي...

عياشي محمد العيد

اهـداء

الحمد لله الذي مهما حمدناه فلن نستوفي حمده، والصلاة والسلام على من لا نبيء بعده

سيدنا ومولانا محمد ﷺ

أما بعد فأهدي ثمرة جهدي هذا إلى:

أمي العزيزة التي ضحت وكافحت وربت وكانت بدعواتها معي في كل حالاتي

أبي الغالي ذلك السند الدائم لي في كل الأوقات

{أطال الله في عمركما ومتعكما بالصحة والعافية}.

أخوتي وأخواتي وكل الأقارب الأعزاء والأهل والرفقاء

من حمل القلم ليكتب كل هذا من كافح وصبر حتى آخر دقيقة

الأرواح الطاهرة النقية (خالتي جدي وجدتي) رحمة الله عليهم

صديقي ورفيق الدرب في هذا العمل " عياشي محمد العيد "

إلى من بحث عن اسمه هنا ونسي أنه هو الموضوع والإطار والمعنى.

أيوب فاضل

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
1-I	رسم بياني يوضح عدد المنشورات لامتزاز الأصباغ باستعمال(Chitosan/ Cellulos)	5
2-I	تمثيل تخطيطي لألية تشكيل(MMT/Cs- γ-Fe2O3) لامتزاز صبغة (MB	7
3-I	تمثيل تخطيطي لامتزاز صبغة (RR-195) باستعمال حبيبات الشيتوزان القلوية(CP)	8
4-I	رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان-جليوكسال / TiO2 النانوي المتشابك(CCG / TNC)	9
5-I	رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان- إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك / (CS-ECH AC)	10
6-I	رسم تخطيطي لتحضير الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك Fe3O4 / (4O3Fe /ZnO /Bz-Cs)	11
7-I	رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان- جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY / K)	12
8-I	رسم تخطيطي لطريقة امتزاز صبغة (RRBR) باستعمال(CTS-GLY / KN)	13
1-II	التركيب الكيميائي للكيتين	17
2-II	التركيب الكيميائي للشيتوزان	18
3-II	أهم مصادر الشيتوزان.	19
4-II	أهم مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان	19
5-II	ألية تفاعل تشابك الشيتوزان مع Glutaraldehyde	23
6-II	رسم توضيحي لآلية تصنيع Fe_3O_4 NPs المغلفة بالشيتوزان	24
7-II	رسم تخطيطي يوضح مكونات الألياف اللجنوسليلوز	26
8-II	التركيبة الكيميائية للسليلوز	27
9-II	السليلوز البكتيري	28
10-II	تطبيقات النانو سليلوز	31
11-II	الأنواع الرئيسية لايزوتارم الامتزاز	35
12-II	مخطط يوضح تصنيف الاصباغ	44
1-III	صورة لـ *Arusteus antennatus*	53
2-III	صورة لـ *Sepia officinalis*	54

3-III	صور فوتوغرافية للعينات المدروسة بعد المعالجة الأولية	**54**
4-III	البروتكول التجريبي يصف مراحل استخلاص الشيتوزان	**56**
5-III	الخطوات المتبعة لتحضير $Cs-Bz/Cell/Fe_3O_4$	**57**
6-III	صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	**58**
7-III	المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	**59**
8-III	صورة لمسحوق صبغة أحمر الكونغو	**61**
9-III	صورة لجهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-Vis)	**62**
10-III	صور لبرنامج منهجية استجابة السطوح (RSM)	**63**
1–IV	طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للعينتين Sh وSe	**70**
2–IV	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب **$Cs–Bz/Cell/Fe_3O_4$**	**71**
3–IV	صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للوكب (**A**) **$Cs–Bz/Cell/Fe_3O_4$** قبل الامتزاز و(**B**) الوكب بعد امتزاز صبغة أحمر الكونغو	**72**
4–IV	رسم طيف EDS للوكب $Cs-Bz/Cell/Fe_3O_4$	**72**
5–IV	منحنى طيف الامتصاص لصبغة أحمر الكونغو	**73**
6–IV	منحنى الشاهد لصبغة CR	**74**
7–IV	العلاقة بين قيم إزالة الصبغة CR التجريبية والمتوقعة	**76**
8–IV	التأثير المتبادل بين المعلمات B وD ونسبة الازالة.	**77**
9–IV	التأثير المتبادل بين المعلمات B وE ونسبة الازالة.	**78**
10–IV	التأثير المتبادل بين المعلمات D وE ونسبة الازالة.	**79**
11–IV	منحنى يبين تأثير التركيز وزمن الاتصال على الكمية الممتزة	**80**

قائمة الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
1–II	خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	33
1–III	المواد والتجهيزات المستعملة	52
2–III	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أحمر الكونغو	59
3–III	المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD	63
1–IV	جدول يلخص نتائج استخلاص الشيتوزان	69
2–IV	نسب العناصر الكيميائية للعينة بواسطة EDS.	73
3–IV	اسناد المستويات للعوامل بواسطة تصميم Box-Behnken	74
4–IV	تحليل التباين (ANOVA)	75
5–IV	التناسب الاحصائي	76
6–IV	ايزوتارم امتزاز صبغة CR	81
7–IV	مقارنة q_{max} لصبغة CR بواسطة الممتزات المختلفة.	82
8–IV	حركية امتزاز صبغة CR	83
9–IV	العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة **CR** عند درجات حرارة مختلفة	83

قائمة الرموز

الرمز	مدلوله	الترجمة باللغة العربية
A	loading	التحميل
AC	Activated Carbon	الفحم المنشط
B	Dose of adsorbant	كمية المادة المازة
BBD	Box Behnken Design	تصميم Box Behnken
BC	Bactirian cellilose	السيليلوز البكتيري
b_T	Temkin constant	ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز (J/mol)
Bz	Benzoyl	بنزويل
C	pH	الدالة الحامضية
C_0	Initial Concentration (mol/L)	التركيز الابتدائي للممتز في المحلول
C_e	Equilibrium concentration	تركيز الامتزاز عند التوازن(mg/L)
Ce	Cellilose	سيليلوز
CCG	Chitosan Crosslinked with Glyoxal	الشيتوزان المتشابك مع الجيوكسال
CNC	Cellulose nanocrystals	البلورات النانوية السليلوزية
CR	Congo Red	احمر الكنغو
Cs	Chitosan	شيتوزان
Cs/Bt	Chitosan/Bentonite	شيتوزان/ البينتونيت
Cs-Fe	Chitosan-fer	شيتوزران – حديد
CP	Alcaline bonding	الترابط القلوي
D	Temperature	درجة الحرارة
DD	Deacetylation Degree	درجة الاستلة
DP	Polymerisation Degree	درجة البلمرة
E	Time	زمن الاتصال
ECH	Epichlorohydrin	رباعي كلوروهيدرين
EDS	Energy-Dispersive X rays Spectroscopy	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية
IR	Infra red rays	مطيافية الاشعة تحت الاحمراء
K_d	Equilibrium constant	ثابت الاتزان
K_f	Frandlich constant	ثابت فراندليش (L/mg) .
K_T	Equilibrium link constant	ثابت رابط التوازن (mol/l)

ثابت Langmuir المتعلق بطاقة الامتزاز (L/mg).	Langmuir Constant	K_L
طين الكاولين	kaolonite	**KN**
كتلة المادة (g)	Mass of matter	**m**
ازرق الميثيل	Methyl blue	**MB**
السليلوز البلوري الدقيق	Microcrystalline cellulose	**MCC**
كتلة العينة بعد المعالجة	final Mass	m_f
السليلوز الدقيق الليفي	Microfibrous cellulose	**MFC**
كتلة العينة قبل المعالجة	initial Masse	m_i
/	montmorillonite	**MMT**
شدة الامتزاز	Adsorption intensity	**n**
السيليلوز النانوي الليفي	Fibrous nano-cellulose	**NFC**
جسيمات نانوية	Nanoparticals	**NPs**
النماذج الحركية من الدرجة الأولى	Pseudo-first-order	**PFO**
الكمون الهيدروجيني	Hydrogen Potentiel	**pH**
النماذج الحركية من الدرجة الثانية	Pseudo-second-order	**PSO**
كمية المذاب/ الماز بوحدة الوزن للمادة المازة(mg/g)	Equilibrium absorbate quantity	q_e
قدرة الامتصاص القصوى (mg/ g)	Maximum absorbate quantity	q_m
أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة	Maximum adsorbtion capacity in small pores	q_{mDR}
قدرة الامتزاز عند الزمن **t**($\mathbf{mg.\ g^{-1}}$).	adsorbtion capacity in t(min)	q_t
ثابت الغازات المثالية (kJ /oml.K)	Perfect gaz constant	**R**
معامل الانحدار	Liniarity factor	R^2
عامل الفصل البعدي	Dimentional separation factor	R_L
منهجيةِ إستجابة السطح	Response Surface Methodology	**RSM**
السيبيا	Sepia	**Se**
الجمبري	Shrimp Shall	**Sh**
المجهر الالكتروني الماسح	Scanning Electron Microscopy	**SEM**
وقت الاتصال (**min**).	Time of contact	**t**
درجة الحرارة	Temperature (°C)	**T(k)**
ثلاثي فوسفات	triphosphate	**TPP**

	TiO_2 Nanoparteculs	**TNC**
الأشعة فوق البنفسجية –المرئية	UV and visible rays	**UV-Vis .**
حجم المحلول	Solution Volume	**V**
معامل بولاني	Polani factor	**ε**
ثابت متعلق بالطاقة الامتزاز (E)	constant	**β**
الانثالبي الحرة ($kJ.mol^{-1}$)	Change in free energy	**ΔG°**
التغير في الأنتروبي($kJ.mol^{-1}$)	Change in entropy	**ΔS°**

فهرس المحتويات

المحتوى	الصفحة
الملخص	**i**
شكر وعرفان	**ii**
اهـداء	**iii**
قائمة الأشكال	**v**
قائمة الجداول	**vii**
قائمة الرموز	**viii**
مقدمة عامة	**1**
مراجع المقدمة	**3**
الجزء النظري	
الفصل الأول: دراسات سابقة	
تمهيد	**5**
تلخيص الدراسات السابقة	**6**
مراجع الفصل الأول	**14**
الفصل الثاني: بحث توثيقي	
II –1- عموميات حول الشيتوزان (Chitosan)	**16**
II -1-1 – تمهيد	**16**
II -1-2 - البوليمرات الطبيعية	**16**
II -1-3- نبذة تاريخية	**16**
II -1 – 4- الكيتين	**17**
II -1-5- الشيتوزان	**17**
II -1-5-1- المصادر الطبيعية للشيتوزان	**18**
II -1-5-2- استخلاص الكيتين	**20**
II -1-5-3- تحضير الشيتوزان انطلاقا من الكيتين	**21**
II -1-5-4- الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان	**21**
II -1-5-5- أهم تفاعلات الشيتوزان	**22**
II -1-5-6- مجالات الاستخدام	**24**
II-2- السيليلوز	**26**
II-2-1- المواد اللجينوسيـليـلوزية	**26**
II-2-2- تعريف السليلوز	**26**
II-2-3- المصادر الرئيسية للسليلوز	**27**
II-2-4- أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز	**28**
II-2-5- النانو سليلوز	**30**
II-2-6- مجالات استخدام السليلوز	**31**
II-3- الامتزاز	**32**
II-3-1- مفهوم الامتزاز	**32**
II-3-2- أنواع الامتزاز	**32**
II-3-3- الامتزاز من المحاليل	**33**

II-3-4- آلية الامتزاز	33
II-3-5- ايزوتارم الامتزاز	34
الأنواع الرئيسية لايزوتارم امتزاز سائل- صلب	34
نماذج الايزوتارم	35
نموذج لانغمير (Langmuir)	35
نموذج فراندليش(Freundlich)	37
نموذج تيـــــــــمكن (Temkin)	37
نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich)	37
II-3-6- حركية الإمتزاز	38
II-3-7- الدراسة الترموديناميكية	40
II-4- مفاهيم عامة حول الأصباغ	41
II-4-1- نبذة تاريخية	41
II-4-2- مفهوم الاصباغ	41
II-4-3- مصادر الأصباغ	42
II-4-4- تصنيف الأصباغ	43
II-4-5- استخدامات الأصباغ	44
II-4-6- مخاطر(سميّة) الأصباغ	45
II-5- طرق معالجة المياه الملوثة	45
مراجع الفصل الثاني	47
الجزء التطبيقي	
الفصل الثالث: الطرق والوسائل	
تمهيد	52
III-1- الطرق و المواد المُستخدمة لتحضير الشيتوزان	52
III-1-1 -1- مستلزمات العمل التجريبي	52
III -1 -2 –المادة الخام	53
III-1-3– استخلاص الشيتوزان	54
III-2- تحضير المادة المازة ($Cs\text{-}Bz/Cell/Fe_3O_4$)	57
III-3- دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة	58
III-3-1- مردود الاستخلاص (Yield)	58
III-3-2- دراسة ذوبانية الشيتوزان	58
III-3-3- طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)	58
III -3-4- المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	59
III-4- خطوات تطبيق تقنية الامتزاز	59
III-4-1- اختيار الصبغة	59
III-4-2- تحضير المحلول القياسي لــأحمر الكونغو	60
III-4-3- تحديد المنحنى المعايرة	61
III-4-4- مبدأ عمل جهاز الأشعة البنفسجية –المرئية	61
III-5- الامتزاز بطريقة الدفعات	62
III-6- نمذجة باستعمال برنامج منهجية استجابة السطح (Response Surface Methodology)	62
III-7- تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة	64
III-8-تعيين ايزوتارم الامتزاز	64

III -9 – دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية	65
III -10- دراسة حركية الامتزاز	66
مراجع الفصل الثالث	68
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
تمهيد	69
IV-1- تحليل نتائج تحضير الشيتوزان (Chitosan)	69
IV-1-1- نتائج الاستخلاص	69
IV-1-2 دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمركبات المستخلصة	70
IV-2- خصائص $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$	71
IV-2-1- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	71
IV-2-2- التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDS)	72
IV-3- المعالجة	73
IV-3-1- تحديد الطول الموجي الأعظمي والمنحنى القياسي لصبغة CR	73
IV-3-2- منحنى الشاهد لصبغة أحمر الكونغو	74
IV-3-3- نمذجة استجابة السطح (RSM)	74
IV-3-4- دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة أحمر الكونغو	77
IV-3-5- دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال	79
IV-3-6- نمذجة نتائج الامتزاز لصبغة CR بواسطة $Cs\text{-}Bz/Ce\text{-}25/Fe_3O_4$	81
دراسة ايزوتارم الامتزاز	81
دراسة حركية الامتزاز	82
الدراسة الترموديناميكية للامتزاز	83
مراجع الفصل الرابع	85
الخلاصة العامة	86
الملحقات	I

مقدمة عامة

مقدمة عامة

يعد تلوث المياه بسبب وجود الأصباغ الاصطناعية أحد الموضوعات البحثية ذات الأهمية في العالم المعاصر ومشكلة بيئية خطيرة حيث يقدر إنتاج هذه المركبات بنحو 1.6 مليون طن ويتم التخلص من حوالي 10 إلى 15٪ من هذه الكمية في مجاري المياه [1]. تنتج العديد من الصناعات مثل الورق، المنسوجات، الجلود، مستحضرات التجميل والبلاستيك مياه مستعملة تحوي هذه الملوثات[2]. إذ يتسبب إطلاق الأصباغ العضوية في النظام المائي في العديد من التأثيرات الضارة على الكائنات المائية والبشر[3]. لذلك، يجب إزالة الأصباغ العضوية بشكل صحيح قبل تصريفها في النُظم المائية للحفاظ على صحة الإنسان والنظام البيئي.

التركيب الكيميائي للأصباغ مهم لأنه يصعب تحللها [4] ويمكن أن تتحلل لتشكل مواد كيميائية خطرة؛ على سبيل المثال، يمكن أن تشكل أصباغ الآزو أمينات عطرية (بما في ذلك البنزيدين) والتي تعتبر مسرطنة للإنسان [5]. يسمح التركيب الكيميائي للأصباغ بتصنيفها على أنها أنيونية (أصباغ حمضية) ؛ كاتيونية (أصباغ قاعدية) ؛ وغير الأيونية (الأصباغ المشتتة) [4]. تعتبر أصباغ الآزو من أهم الأصباغ الاصطناعية وتتميز بوجود مجموعة آزو (–N = N–) على شكل حامل لون ، بالإضافة إلى مجموعات السلفونات ($-SO_3-$) ، مما يعطي الجزيء طبيعته الأنيونية.

يتم معالجة المياه الملوثة بطرق فيزيائية، كيميائية و بيولوجية مختلفة ، مثل أكسدة فنتون [4] ، التحلل الضوئي [6] ، التخثر – التلبيد [5] ، التبادل الأيوني [7] و الامتزاز [8] ، يعد الامتزاز بشكل عام الطريقة الأكثر جدوى وقابلية للتكيف نظرًا لتصميم العملية البسيط، وإعادة الاستخدام، والكفاءة العالية، والتكلفة الأولية المنخفضة نسبيًا، وانخفاض إنتاج النفايات [9]. الامتزاز على الكربون المنشط هو العملية الأكثر استخدامًا والموصى بها لمعالجة مياه الصرف في الصناعات. على الرغم من فعاليته، يظل الكربون المنشط مادة باهظة الثمن ومعظمها مستورد. لذا من المفيد العثور على منتجات جديدة تأتي من مصدر رخيص و متوفر[10] .تم تصنيف الشيتوزان (Cs)في المرتبة الثانية بعد السليلوز وفقًا لوفرة هذه المادة في الطبيعة كممتزات بديلة منخفضة التكلفة[11].

الشيتوزان (Cs)، بوليمر حيوي خطي من وحدات أسيتيل د–جلوكوز أمين (acetyl-D-glucosamine) ، يتم تحضيره تجاريًا من خلال نزع الأسيتيل الكيميائي باستخدام الكيتين المستخرج من الهيكل الخارجي للقشريات ، مثل جراد البحر وسرطان البحر وكذلك من جدران خلايا الفطريات والطحالب[12]. يمتلك الشيتوزان خواصًا بيولوجية وكيميائية فريدة، مثل التفاعل الكيميائي العالي، وعدم السمية، والتحلل البيولوجي، والقدرة على الامتزاز، والنشاط المضاد للبكتيريا [13]. ويحتوي

(Cs) على مجموعات وظيفية أمينية (-NH2) وهيدروكسيل (-OH) ، وهي مواقع امتزاز نشطة لإزالة أيونات المعادن والأصباغ [14]. ومع ذلك، فإن (Cs) الطبيعي له قيود كبيرة في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي بسبب انخفاض كره الماء وعدم الاستقرار الكيميائي [15]. ومن ثم، فإن تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (Cs) لتلبية متطلبات المواد المازة قد حظي باهتمام بحثي كبير. ومن بين الطرق المختلفة لتحسين هذه الخصائص التعديل الكيميائي عن طريق تفاعل التشابك و / أو التطعيم أو عن طريق التعديل الفيزيائي باستعمال الخلط المباشر مع المواد النانوية [16]. يعد الربط المتشابك إحدى الطرق الواعدة المستخدمة لتطوير (Cs) وتحسين خصائصه [17].

تهدف الدراسة الحالية بشكل أساسي إلى استخدام السيليلوز (Ce) كمُعدل للشيتوزان لتحسين خصائص السطح والامتزاز. تم تعديل البوليمر الحيوي Cs كيميائيًا عن طريق التشابك الأيوني مع بنزيل (Benzil) بإدخال Fe_3O_4 لإنتاج مركب لقواعد شيف Fe_3O_4 -Cell / Cs-Bz مع خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة من نوعها، تم الإستعانه بتصميم Box – Behnken (BBD) لضبط الخصائص الفيزيائية والكيميائية والامتزازية لـ Fe_3O_4 -Cell / Cs-Bz تجاه إزالة صبغة أحمر الكونغو (CR) من محاليلها المائية، وكما تم فحص الحركية والتوازن والديناميكا الحرارية وآلية امتزاز صبغة CR.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قسمت الى جزئيين 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 بامتزاز الشيتوزان المعدل بالسليلوز للملوثات.

الفصل الثاني: بحث توثيقي، حيث تناولنا فيه عموميات حول كل من الشيتوزان والألياف السليلوزية والامتزاز وكذا الملوثات العضوية (الاصباغ).

الجزء التطبيقي:

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق، وقدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة لاستخلاص الشيتوزان من القشريات البحرية وطريقة تحضير الشيتوزان المعدل وكذا ألية الإمتزاز وفقا للدراسات المختارة للدراسة.

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

مراجع المقدمة:

.1 Hunger, K., *Dyes, general survey.* Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Frankfurt, 2003: p. 1-10.

.2 No, H.K. and S.P. Meyers, *Application of chitosan for treatment of wastewaters.* Reviews of environmental contamination and toxicology, 2000: p. 1-27.

.3 Garba, Z.N., et al., *Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals–a review.* Science of the Total Environment, 2020. **7** :17p. 135070.

.4 Unal, B.O., et al., *Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate.* Journal of Water Process Engineering, 2019. **32**: p. 100897.

.5 Dotto, J., et al., *Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater.* Journal of Cleaner Production, 2019. **208**: p. 656-665.

.6 Moradnia, F., et al., *Green synthesis of recyclable MgFeCrO4 spinel nanoparticles for rapid photodegradation of direct black 122 dye* .Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020. **392**: p. 112433.

.7 Nuzul, M.I. and S.K. Abdul Karim, *Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using carrot residues as an adsorbent.* Science Letters (ScL), 2019. **13**(2): p. 30-36.

.8 Xu, R ,.et al., *Preparation and performance of a charge-mosaic nanofiltration membrane with novel salt concentration sensitivity for the separation of salts and dyes.* Journal of Membrane Science, 2020. **595**: p. 117472.

.9 Awad, A.M., et al., *Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **301**: p. 112335.

.10 Meroufel-Zenasni, B., *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes.* 2015, Université de Lorraine.

.11 Reghioua, A., et al., *Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe3O4 nanocomposite and textile dye removal.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(3): p. 105166.

.12 Zhang, C., et al., *Enahanced biosorption of Cu (II) by magnetic chitosan microspheres immobilized Aspergillus sydowii (MCMAs) from aqueous solution.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 20 :581 .19p. 123813.

.13 Shi, Y., H. Hu, and H. Ren, *Dissolved organic matter (DOM) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modified biochar: Adsorption fractions and mechanisms.* Bioresource Technology, 2020. **297**: p. 122281.

.14 Reddy, D.H.K .and S.-M. Lee, *Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions.* Advances in colloid and interface science, 2013. **201**: p. 68-93.

.15 Jawad, A.H., N.S.A. Mubarak, and A.S. Abdulhameed, *Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study.* Journal of Polymers and the Environment, 2020. **28**(2): p. 624-637.

.16 Ngah, W.W., L. Teong, and M.M. Hanafiah, *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.* Carbohydrate polymers, 2011. **83**(4): p. 1446-1456.

.17 Jawad, A.H., 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, 2020. **142**: p. 732-741.

الجزء النظري

الفصل الأول:

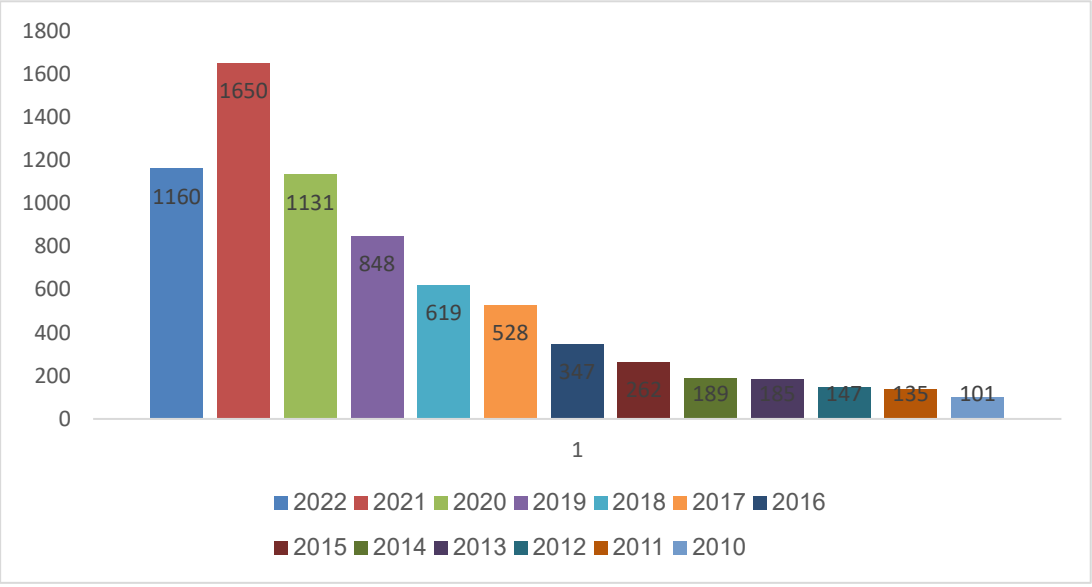
دراسات سابقة

تمهيد:

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

تم استخدام العديد من المواد المازة الطبيعية بما في ذلك الطين والسليلوز ومنتجات النفايات الزراعية 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 كيماوية لمعالجة مياه الصرف الصحي. الشيتوزان عبارة عن بوليمر كاتيوني يظهر كفاءة عالية مع معظم الأصباغ خاصةً الأصباغ الأنيونية [3]. حيث لاحظنا تزايد كبير لعدد المنشورات المتعلقة خاصة لعملية ازالة الأصباغ اللونية باستعمال الشيتوزان المحسن، كما هو متاح في الدراسات السابقة **[1]**.



الشكل (I –1): رسم بياني يوضح عدد المنشورات لامتزاز الأصباغ باستعمال (Chitosan/ Cellulose)
https://www.sciencedirect.com/ (Mai 2022)

تلخيص الدراسات السابقة:

- صممت دراسة لـ (Laus, R., et al) نشرت في سنة 2010، أين تم ربط الشيتوزان (CTS) مع كل من Epichlorohydrin (ECH) و triphosphate (TPP) عن طريق الربط التساهمي والأيوني ، على التوالي. حيث تم تتبع امتزاز أيونات Cu (II) وCd (II) وPb (II) في محاليلها المائية. والتي كشفت عن قدرة امتزاز قصوى تبلغ 130,72 mg/g و 83,75 و 166,94 على التوالي[4].

- ركزت دراسة لـ (Dos Santos, H.H., et al.) نشرت في سنة 2011 ، على فعالية امتزاز As (III)على سطح الشيتوزان المتشابك ب Fe، حيث أظهرت الممتزات القائمة على (Ch/Fe) أداء امتزاز ممتازا لإزالة أيون As (III) من المحلول المائي مع قدرة امتزاز قصوى المحسوبة باستخدام نموذج متساوي الحرارة Langmuir تبلغ 13,4 mg/g [5].

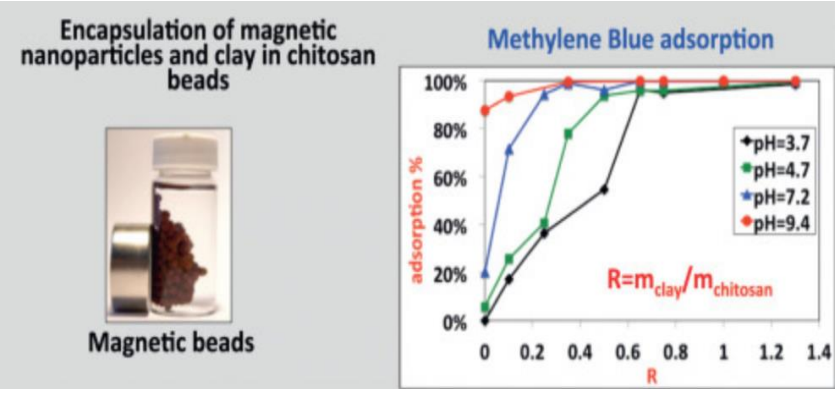
- أظهرت دراسة سنة 2012، لـ (Tirtom, V.N., et al.) تناولت إزالة ايونات Ni(II) و Cd (II) من الاوساط المائية بواسطة حبيبات chitosan–clay والمتشابكة ب Epichlorohydrin (ECH) ، حيث أعلنت الدراسة ان قيمة سعة الامتزاز القصوى من الايونات Ni(II) و Cd (II) هي 72.31 mg/g و 32.36 mg/g على الترتيب [6].

- كما درس الباحثون (Demarchi, C.A., et al.) سنة 2013 ، تصنيع مركب الشيتوزان المتشابك مع الحديد (Ch–Fe) ، وقد تم تقدير قدرته على امتزاز صبغة سالبة (RR120) حيث سُجلت نسبة سعة امتزاز أعظمى للإزالة 361 mg/g [7].

- كما بين (Cao, C., et al.) في دراسة سنة 2014 ، تم فيها تحضير الجسيمات النانوية المغناطيسية انطلاقا من الشيتوزان بتدخل Fe_3O_4 لتشكيل (MFe_3O_4 / CS NPs)، و تطبيقها للإزالة السريعة والمستمرة لمخلفات

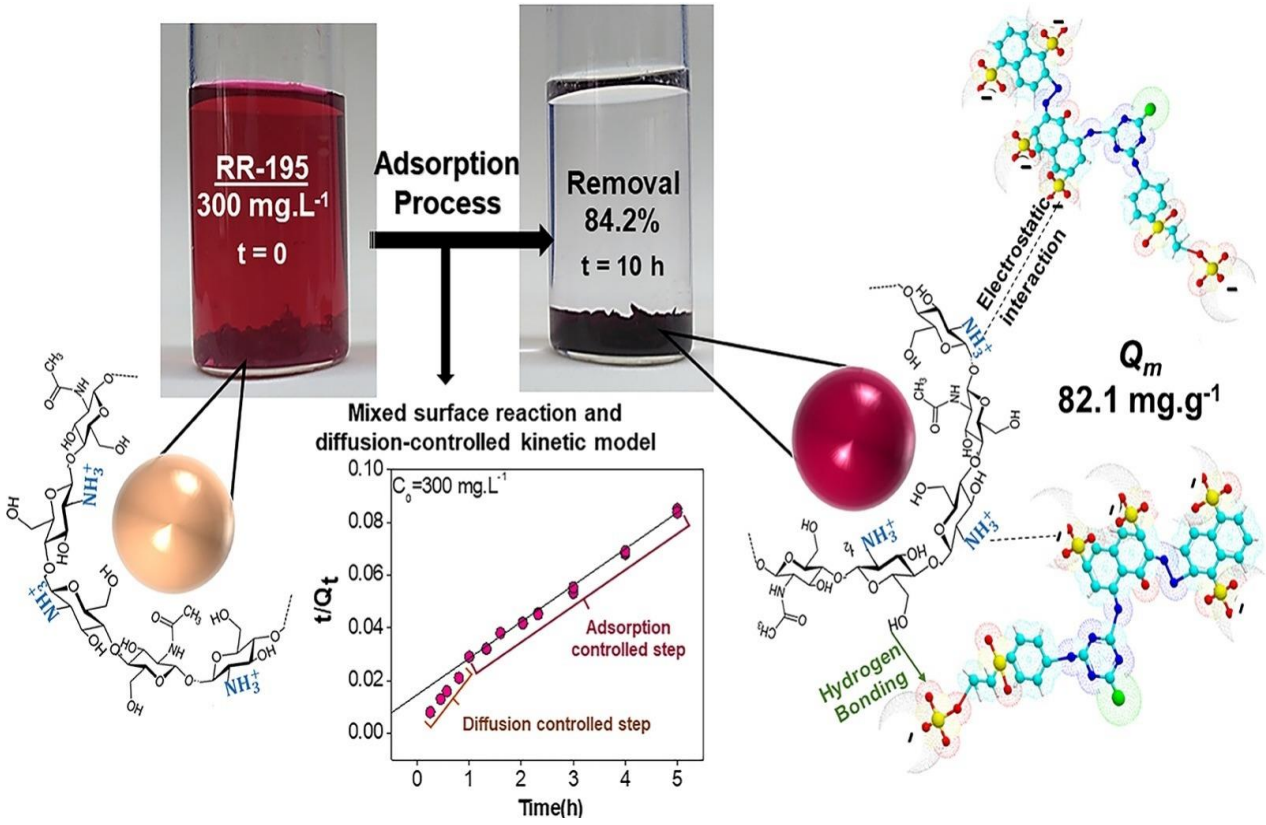
المياه السائلة باستخدام صبغة brilliant red X-3B (X-3B) كمادة ملوثة نموذجية من محاليلها المائية حيث كانت إزالة (X-3B) كاملة تقريبا بسعة امتزاز تبلغ (476,8 mg/g)[8].

- تركز دراسة 2015 للباحثين (Liu, Q., et al.) 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 293K و pH=2 [9].
- في عمل لـ (Jawad, A.H.) نشر سنة 2016، تم تحضير حبيبات(CEB) انطلاقا من الشيتوزان المتشابكة بإستعمال Epichlorohydrin (ECH) ودراستها لإزالة صبغة (RR4) للحصول على نسبة إزالة تقدر 70,63% لسعة امتزاز أعظمي 185,36 mg/g وذلك عند الشروط المثلي للإزالة (pH =4.0،جرعة الممتزات (1g/l) ووقت التلامس 80min)[10].
- وفي دراسة لـ (Bée, A., et al.) سنة 2017 ، تم تحضير مادة مركبة من جسيمات نانوية مغناطيسية وطين (montmorillonite) مغلف بحبيبات الشيتوزان للحصول على (MMT/Cs- γ-Fe2O3) واستخدامها كممتص لإزالة الصبغة الكاتيونية أزرق الميثيلين (MB) من المحاليل المائية في مجال pH كبير بطريقة الامتزاز الدفعي، حيث تم الحصول على أعلى نسبة إزالة (50%) عند الشروط (pH=9,9 ، و زمن تلامس 13min) بسعة امتزاز أعظمية (82mg/g)[11].



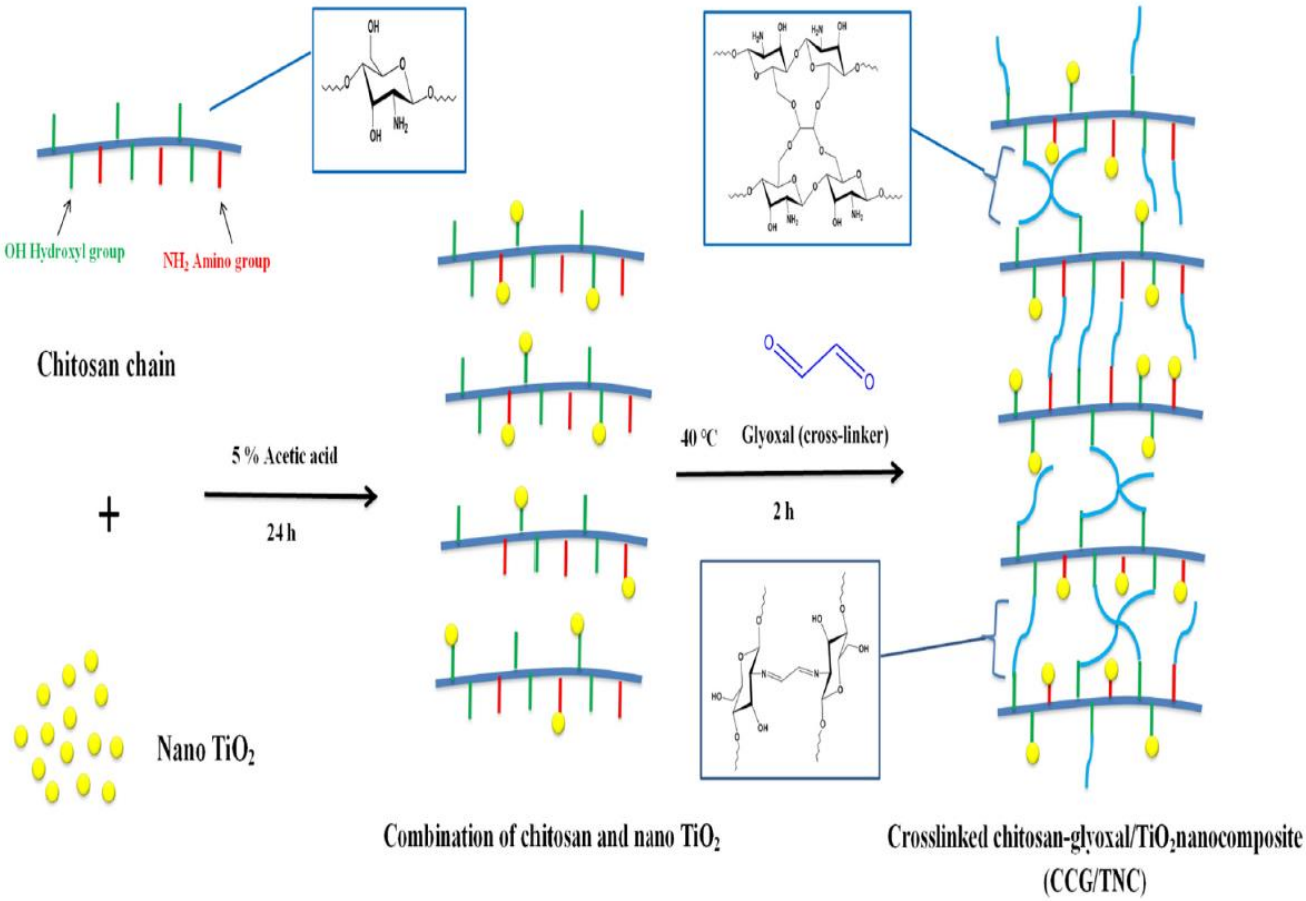
الشكل (I–2): تمثيل تخطيطي لألية تشكيل (MMT/Cs- γ-Fe2O3) لامتزاز صبغة (MB)

- كما بينت الأوراق البحثية لـ (Pérez-Calderón, J., et al.) سنة 2018 ، تم فيها تصنيع جزيئات الشيتوزان عن طريق الترابط القلوي (CP) لإزالة صبغة أزو (RR-195) ، حيث كانت أحسن نسبة للإزالة 84,2% وذلك عند الشروط المثلى عند (pH =4.0،درجة حرارة (318 K) ووقت التلامس 10 h) بسعة قصوى للامتزاز تقدر بـ81,1 mg/g [12].



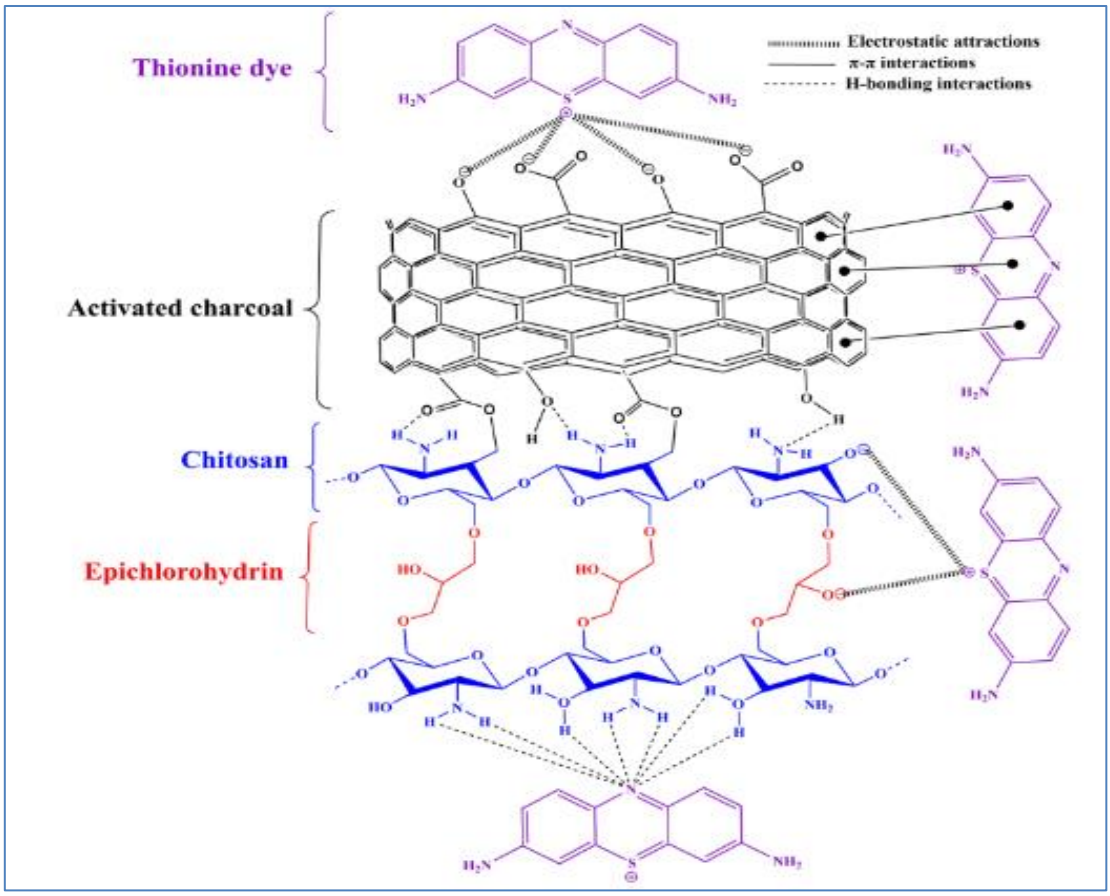
الشكل (I–3): تمثيل تخطيطي لامتزاز صبغة (RR-195) باستعمال حبيبات الشيتوزان القلوية (CP)

- كما ركزت دراسة سنة 2019 لـ (Mohammad, A.-T., et al.)، تم فيها تصنيع مركب شيتوزان – جليوكسال/TiO_2 المتشابكة(CCG / TNC) ، عن طريق تحميل نسب مختلفة (0–50%) من جزيئات TiO_2النانوية في مصفوفة بوليمرية من الشيتوزان–جليوكسال المتشابك ليُكون مُمتصًا واعدا لصبغة المثيل 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، 0,09 g/50mL ، pH=4 ، T= 40°C) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 461,1 mg/g [13].



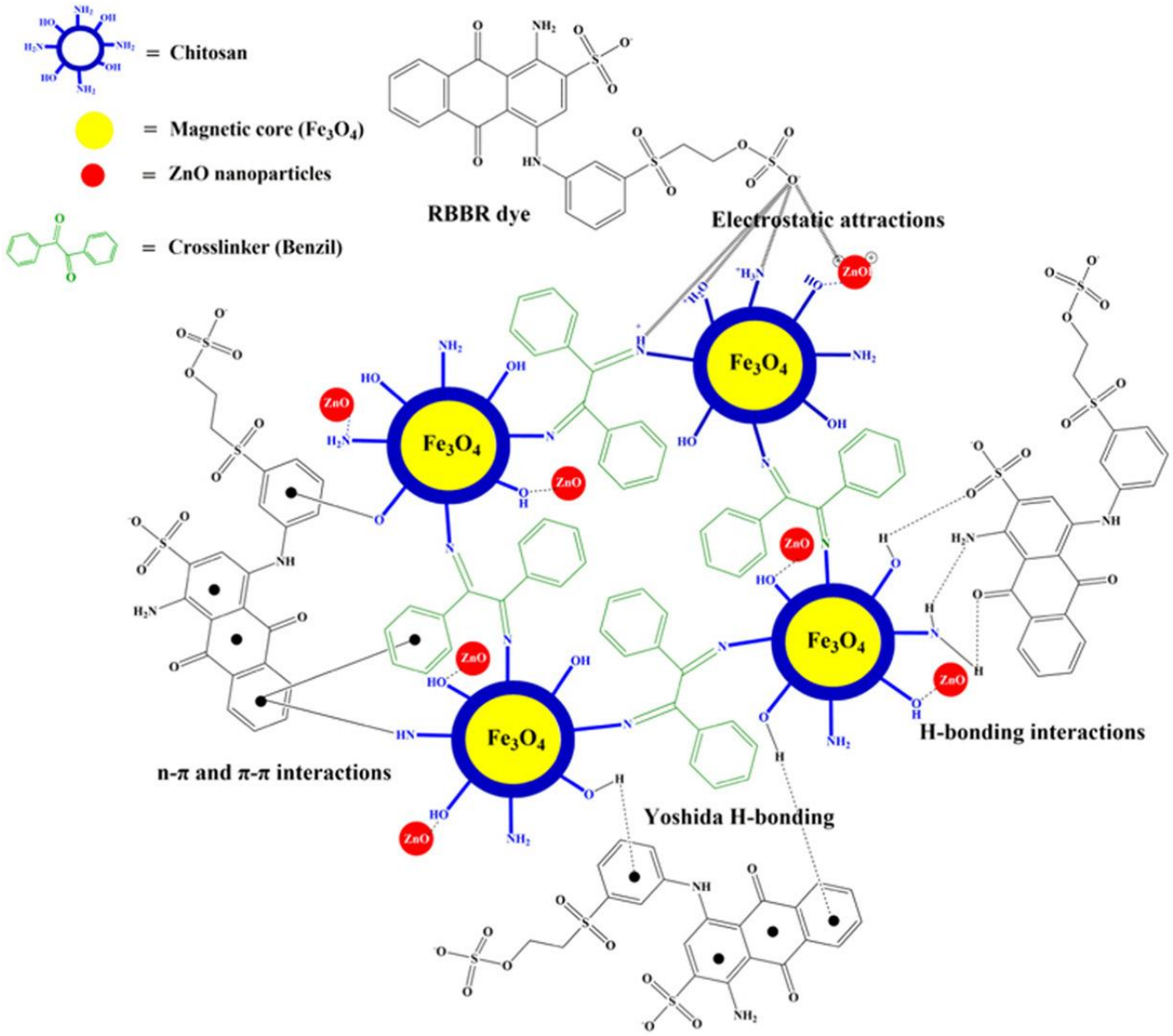
الشكل (I–4): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان–جليوكسال / TiO_2 النانوي المتشابك (CCG / TNC)

- بينت الأوراق البحثية لـ (Jawad, A.H., et al.) سنة 2020، تم فيها دمج الشيتوزان (CS)مع الفحم المنشط (AC)، متبوعًا بتفاعل التشابك مع Epichlorohydrin (ECH) لتشكيل مركب (CS-ECH / AC) من أجل إزالة صبغة كاتيونية من نوع Thionine (TH) من محاليلها المائية وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 75.9% عند الشروط (0,18 g/100mL ، pH=7 ، T= 303K) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 60,9 mg/g.[14]



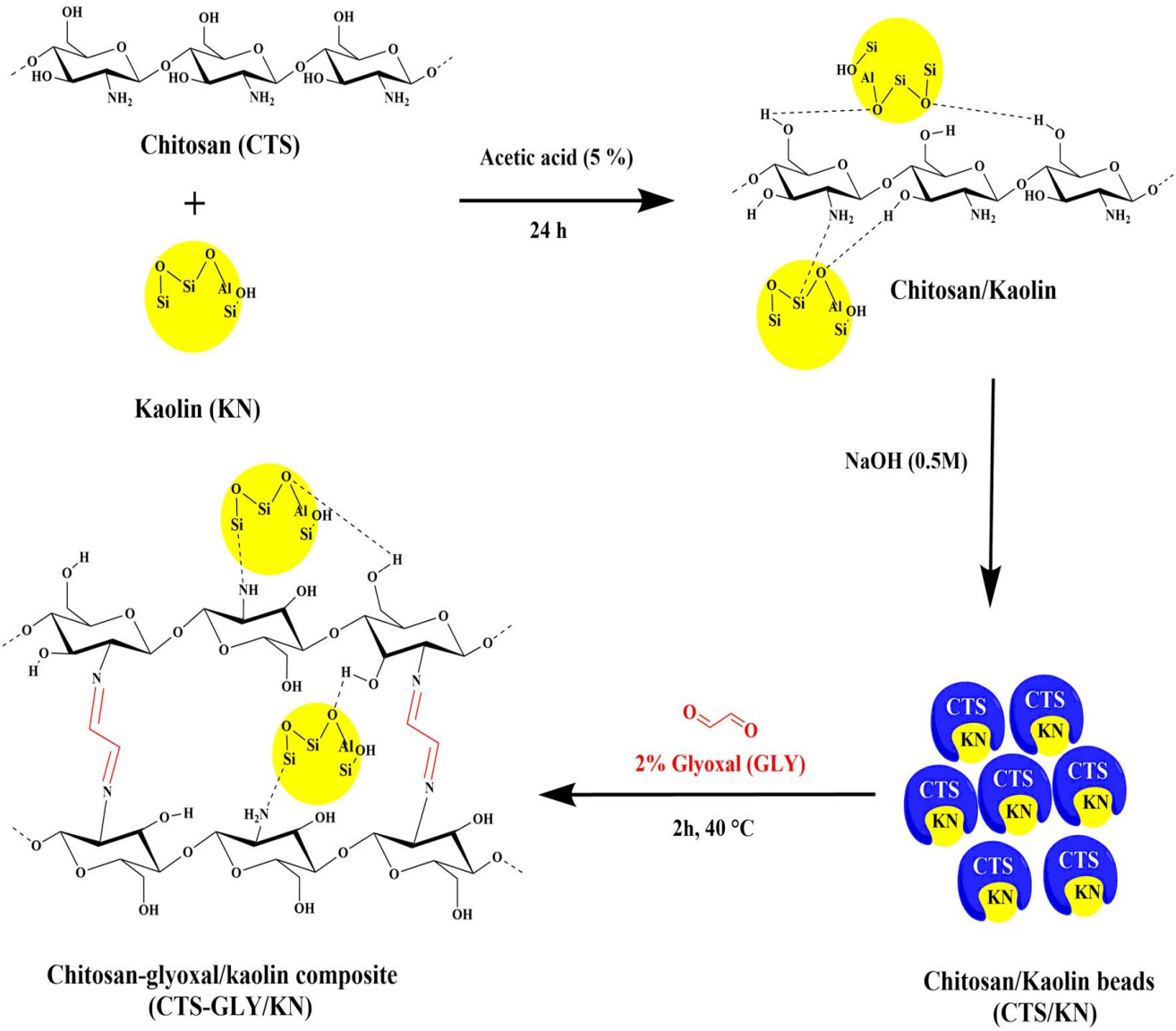
الشكل (I–5): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان- إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك (CS-ECH / AC)

- ركز الباحثون (Reghioua, A., et al.) في دراسة 2021، على تطوير مادة الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك / مركب Fe_3O_4 النانوي للحصول على قاعدة مغناطيسية جديدة لشيف ($Cs-Bz / ZnO / Fe_3O_4$) 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 Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة. وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 98,8 % عند الشروط ($Cs-Bz / ZnO / Fe_3O_4$-25%، 0,04 g ، t=10min، pH=4 ، T= 60°C) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 620,5 mg/g [15].

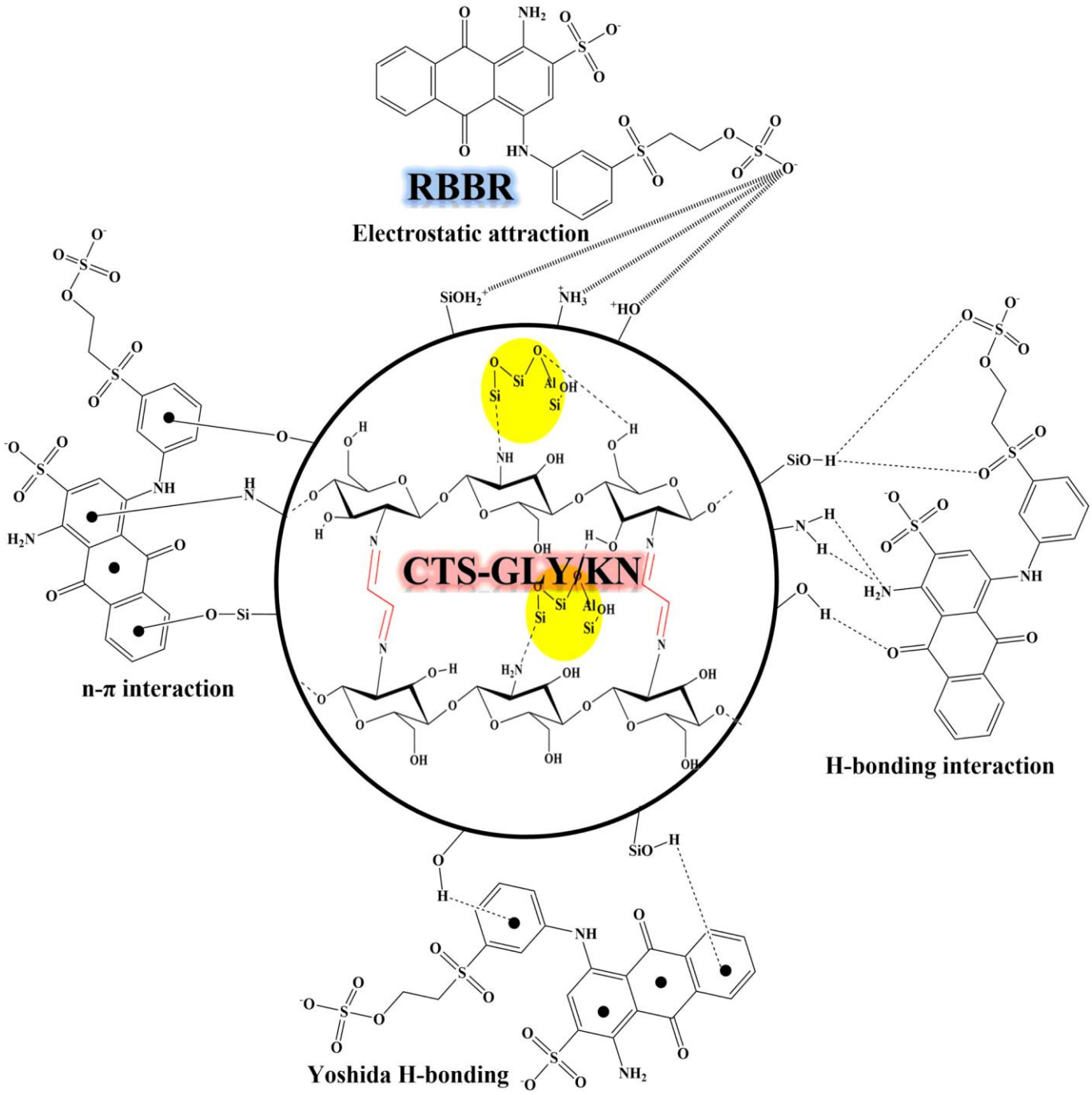


الشكل (I–6): رسم تخطيطي لتحضير الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك / Fe_3O_4 (Cs-Bz/ ZnO/ Fe_3O_4)

- في سنة 2022، استخدم (Jawad, A.H., et al.) طين الكاولين (KN) كمواد مازة بتعديل الشيتوزان-جليوكسال المتشابك كمشتق مركب الشيتوزان القائم على شيف و تم الحصول على (CTS-GLY / KN) ليكون بوليمرًا حيويًا واعدًا يمكن استخدامه لإزالة صبغة أنيونية صناعية (Remazol Brilliant Blue R)، بتطبيق تصميم Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة، حيث تم الحصول على نسبة إزالة تقدر 81,8 % عند الشروط (0,06 g ، t=30min، pH=4) بسعة امتزاز أعظمي يقدر 447,1mg/g [16].



الشكل (I–7): رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان– جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY / KN)



الشكل (I–8): رسم تخطيطي لطريقة امتزاز صبغة (RRBR) بإستعمال (CTS-GLY / KN)

مراجع الفصل الأول:

.1 Hokkanen, S., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, *A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity.* Water research, 2016. **91**: p. 156-173.

.2 Calagui, M.J.C., et al., *Adsorption of indium (III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads.* Journal of Hazardous Materials, 2014. **277**: p. 120-126.

.3 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, 2014. **69**: p. 506-513.

.4 Laus, R., et al., *Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent.* Journal of hazardous materials, 2010. **183**(1-3): p. 233-241.

.5 Dos Santos, H.H., et al., *Adsorption of As (III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe).* Chemosphere, 2011. **82**(2): p. 278-283.

.6 Tirtom, V.N., et al., *Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution.* Chemical Engineering Journal, 2012. **197**: p. 379-386.

.7 Demarchi, C.A., M. Campos, and C.A. Rodrigues, *Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1350-1358.

.8 Cao, C., et al., *In situ preparation of magnetic Fe3O4/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye.* Powder Technology, 2014. **260**: p. 90-97.

.9 Liu, Q., et al., *Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite.* International journal of biological macromolecules, 2015. **72**: p. 1129-1135.

.10 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*. 2016. EDP Sciences.

.11 Bée, A., et al., *Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. **421**: p. 59-64.

.12 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, 2018. **6**(5): p. 6749-6760.

.13 Mohammad, A.-T., A.S. Abdulhameed, and A.H. Jawad, *Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO2 nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies.* International journal of biological macromolecules, 2019. **129**: p. 98-109.

.14 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, 2020. **28**(3): p. 1095-1105.

.15 Reghioua, A., et al., *Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe3O4 nanocomposite and textile dye removal.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(3): p. 105166.

.16 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, 2022. **30**(1): p. 164-178.

الفصل الثاني:

بحث توثيقي

II –1– عموميات حول الشيتوزان (Chitosan)

II –1–1 – تمهيد

إنطلاقا من النظرة العامة للعديد من الدراسات (حوالي ثلاثين دراسة) أجمعت اغلبها ان لم نقل كلها ان الكيتين ثاني اكثر مركب عضوي منتشر في الطبيعة بعد السيليلوز و الذي يتواجد في اللافقريات البحرية كالقشريات مثل سرطان البحر و الروبيان و جراد البحر (الجمبري) فضلا عن الهيكل الخارجي للحشرات وجدران خلايا الفطريات والخمائر اذ ينعدم وجوده في النباتات و الكائنات الراقية.

II –1–2 – البوليمرات الطبيعية

تعتبر البوليمرات الطبيعية لبنات البناء الجديدة لأنها وفيرة و غير مكلفة و قابة للتحلل و متاحة محليا اذ تتميز البوليمرات باحتوائها على مكونات مفيدة [1].

تبنى 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 اما نباتية او حيوانية مثل السيليلوز , النشأ , الصمغ , المطاط الطبيعي , القطن , البروتينات , الاحماض و الشعر و غيرها او المصادر اللاعضوية مثل الكيتين و الشيتوزان [2].

II –1–3– نبذة تاريخية

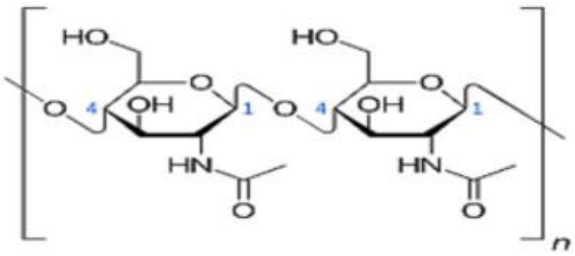
تم اكتشاف الكيتين في عام 1799 من قبل العالم الإنجليزي هاشيت (Hatchett) والذي قدم تقريرا عن مادة مقاومة للمواد الكيميائية، ولكن لأنه لم يتابع تحقيقاته فقد نسب اكتشاف الكيتين الى العالم الفرنسي هنري براكونو (Henri Braconnot)، حيث تم عزل في سنة 1811 مادة ليفية من نوع معين من الفطريات أطلق عليه اسم الفطر، 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 بالكيتين وهي مشتقة من كلمة **Kitos** باليونانية وتعني غطاء. وفي سنة 1843 اكتشف لاسين وجود النتروجين في الكيتين تم الحصول على الشيتوزان لأول من الكيتين في محلول قلوي قوي مع ملاحظة أن المركب الناتج كان قابل للذوبان في الأحماض العضوية. علاوة على ذلك، فقد عرف العالم سليس (F. Selies) أن الشيتوزان هو الشكل

منزوع الاسيتيل من الكيتين وهو الذي أعطاه اسمه الحالي. بدأ انتاج الشيتوزان في عام 1920 ولكن لم يتم تحديد التركيب الكيميائي الا بعد مرور 50 عاما وهذا بفضل علم البلورات ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.

II –1 – 4– الكيتين

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)[3]. **الشكل(I–1)**.

تحتوي الهياكل الخارجية بصفة عامة على (30 % - 20 %) كيتين , (30% - 40%) بروتين(30%-50 %) كربونات الكالسيوم 5 , و تتباين هذه النسب باختلاف نوع القشريات و فصول السنة إذ تتراوح نسبة الكيتين في الروبيان من 6% إلى 58% و جراد البحر (الجمبري) من (60 %– 77%) . يتألف الكيتين من ارتباط وحدات متشابهة من-N acetylglucosamine مع بعضها بأواصر (4-1) β مكونة من سلاسل مستقيمة غير متفرعة تصل وحداتها الى 3000-2000 وحدة [2].



الشكل(II –1): التركيب الكيميائي للكيتين [4].

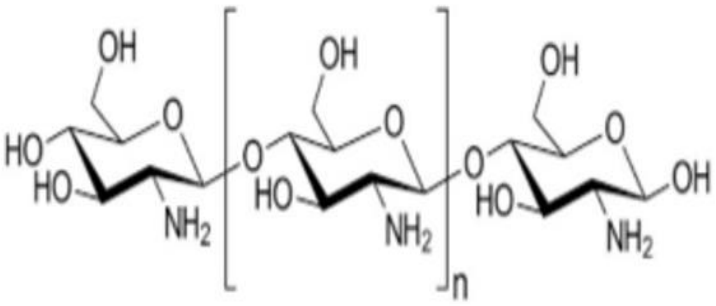
II –1–5– الشيتوزان

هو مادة شبه ليفية مشتقة من الكيتين وهو بوليمر متجانس من وحدات N-acetyl-D-glucosamine الحاوية على مجاميع الأمين الحرة المرتبطة مع بعضها البعض بروابط β(1-4) وينتج الشيتوزان بنزع مجموعات الأسيتيل من الكيتين [5] ، أما الوحدات الفرعية الداخلة في تركيب الشيتوزان

D-glucose-2-amino-2-dioxy β(1-4) [6] وصيغته الجزيئية $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ويختلف الكيتين عن الشيتوزان في وجود مجموعة أمين في موقع ذرة الكربون رقم 2 للمركب الأخير بدلا من مجموعة N-acetyl في الكيتين الشكل(**I–2**).

الشيتوزان مركب غير سام ذو وزن جزيئي عالي يتراوح بين 100-1200 كيلو 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 غير ذائب في الماء والمحاليل القاعدية ذات الأس الهيدروجيني الأعلى من 6,5 [2].

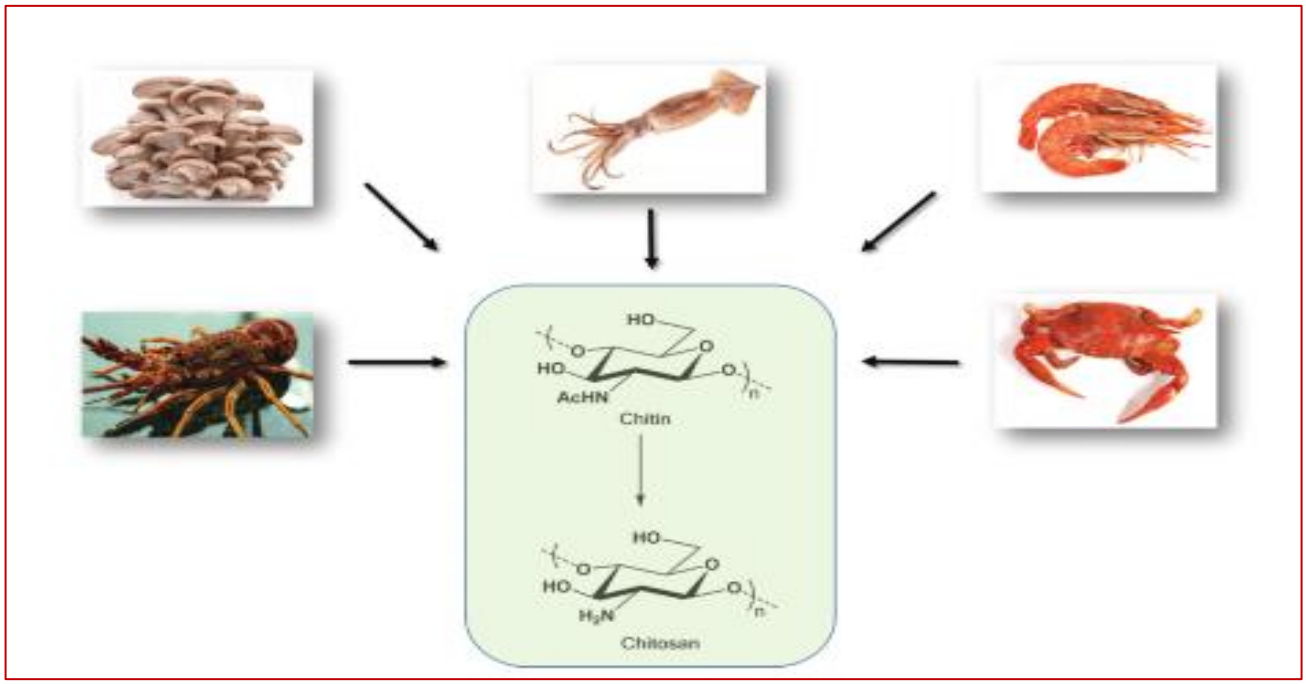


الشكل(II –2): التركيب الكيميائي للشيتوزان[1].

II –1–5–1– 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 و. ... يتراوح حجم مخلفات المأكولات البحرية في العالم من سرطان البحر والجمبري)جراد البحر (ما بين 6 وملايين طن , حيث تحتوي قشور هذه المأكولات البحرية على عناصر كيميائية مفيدة للغاية تتمثل في بروتين, كربونات الكالسيوم ومركب الكيتين

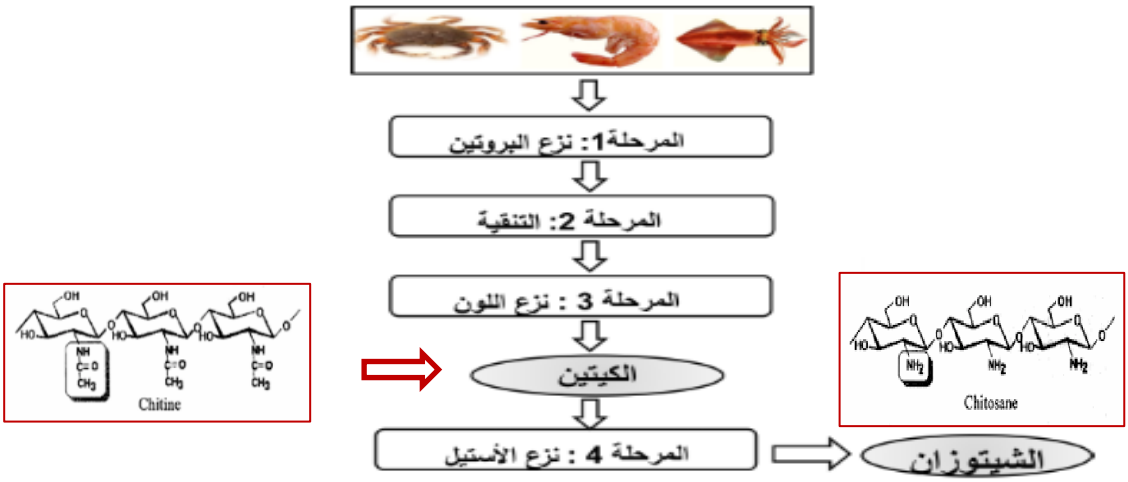
كما أن كميات هائلة من المخلفات غير مستغلة بشكل صحيح ويسبب التخلص من تلك المخلفات مشكلة بيئية وصحية متزايدة , وبفضل قيمتها الاقتصادية الهائلة التي تبوح بها نتائج البحث العلمي , فكر العلماء و الباحثون في تطوير طرق تحويل هذه المخلفات إلى منتوجات نافعة في مجالات مختلفة[6, 7].



الشكل(II –3): أهم مصادر الشيتوزان.

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 باستعمال محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH عند درجات حرارة مرتفعة والتي تسبب انتزاع مجموعات الاسيتيل عن طريق كسر جزء من المعقد N-acetyl مع تكون وحدات متكررة من D-glucosamine الحاوي على مجاميع أمين حرة [1] . يمكن تلخيص هذه الخطوات في المخطط التالي:



الشكل(II –4): أهم مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان

II -1-5-2- استخلاص الكيتين

هناك عديد من الطرق التي تم تطويرها لتحضير الكيتين من القشور الخارجية. وبصفة عامة تشمل هذه الطرق نزع العناصر المعدنية (**Demineralization**) والبروتينات (**Deproteinization**) و نزع الملونات (**Decolourisation**).

1. نزع المعادن(**Demineralization**)

هذه العملية تكون عموما عن طريق المعالجة الحامضية مع التحريك من اجل إذابة كربونات الكالسيوم وكلورور الكالسيوم، التي تشكل المكون غير العضوي الرئيسي للقشور البحرية [8].

2. نزع البروتينات (**Deproteinization**)

في الحالة الطبيعية الكيتين يكون مرتبط مع البروتينات (Chitinoprotéine) ويتم حذفها بالمعالجة القاعدية باستخدام. $NaOH,\ Na_2CO_3,\ NaHCO_3,\ KOH,\ Ca(OH)_2,\ NaSO_3,\ Na_3PO_4$.

عادة ما يتم استعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم من اجل تحييد البروتينات.

3. نزع الملونات (التبييض) (**Decolourisation**) :

من اجل التطبيقات الصناعية، الكيتين المستخلص يتم تبييضه (نزع الاصباغ العضوية) بعد المعالجة الحامضية والقاعدية. الاصبغة الموجودة في القواقع والقشور تشكل معقد مع الكيتين.

ويجب ان تغسل بواسطة متفاعل كالايثر او الايثانول او محلول فوق كلورور الصوديوم (NaOCl) او فوق اكسيد الهيدروجين H_2O_2 [9] .

II -1-5-3- تحضير الشيتوزان انطلاقا من الكيتين:

عملية نزع الاستيل هي اماهة مجموعات الاستيل المتواجدة في الكيتين من اجل تكوين مجموعات الامين NH_2. والتي تكسب الشيتوزان خصائص كاتيونية في الوسط الحامضي الممدد[10].

تتم بالمعالجة القاعدية في محلول هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم المركز وتؤثر على مردود العملية عدة عوامل كدرجة الحرارة ومدة التفاعل وتركيز القلوي و كمية الكيتين بالنسبة للمحلول القاعدي وكثافة الكيتين وحجم جزيئاته و تسمح دراسة العوامل السابقة بإنتاج شيتوزان ذو جودة و مقاوم للتحلل [11, 12].

II -1-5-4- الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان:

تحدد الخصائص الاساسية للسلسة الضخمة للشيتوزان بالوزن الجزيئي ودرجة الاستلة والخاصية الثالثة المهمة ايضا وهي درجة البلورة فالشيتوزان مادة نصف بلورية semi-cristaline

1. درجة البلورة:

يتبلور الشيتوزان في نظام orthorhombic حيث نجد نوعين مختلفين من البلورات: النوع الاول عندما تكون درجة نزع الاستيل منخفضة (60٪) (املاح الشيتوزان.) ويكون اكثر انتظاما في النوع الثاني الذي يتواجد عندما تكون درجة نزع الاستيل مرتفعة (90٪) [13].

2. درجة نزع الأسيتيل:

وهي النسبة المولية لإزالة مجموعات الأسيتيل (N-acetyl). تؤثر درجة نزع الاسيتيل على جميع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان[14]. 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[15] والرنين النووي المغناطيسي الصلب[14]، وبالنسبة للعينات في المحلول يتم تحديدها بواسطة مقياس الأشعة فوق البنفسجية[16] والرنين النووي المغناطيسي للسائل[17].

3. 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[18].

4. اللزوجة:

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) هناك عدة طرق لتحديد اللزوجة واكثرها استعمالا هي [19] viscometer.

5. ذوبانية الشيتوزان:

مسحوق الشيتوزان لا يذوب جملة وتفصيلا 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...) [20, 21].

II -1-5-5- أهم تفاعلات الشيتوزان:

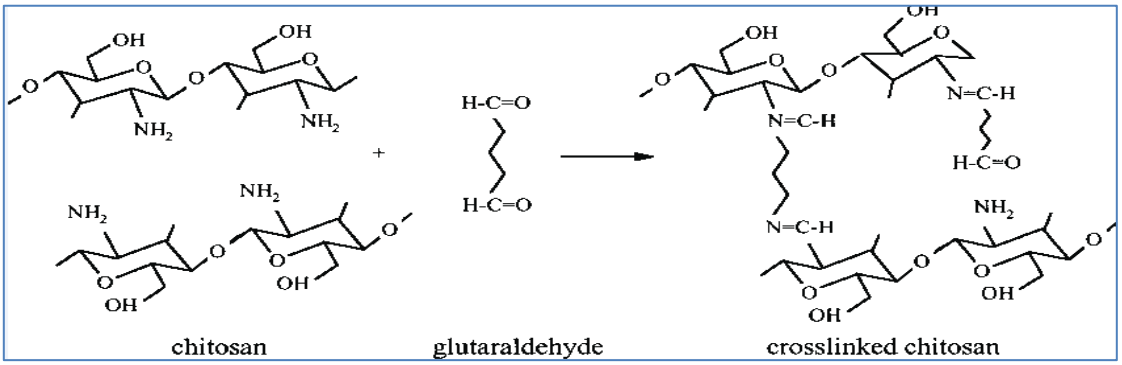
الشيتوزان هو مادة طبيعية الا أنها تخضع لبعض التفاعلات الكيميائية البسيطة والتي تعطيها ميزات طبية معينة وخصائص بيولوجية وهي تنتمي الى فصيلة الالياف الطبيعية ولكن تمتاز عنها ببعض الخصائص البسيطة فهي تشبع المغناطيس بشكل عام فهي تحمل شحنات موجبة على طول أليافها وتعمل على جذب أي شحنات سلبية مجاورة لها مثل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

هناك العديد من طرق لتحسين البنية السطحية للشيتوزان وتعزيز خواصها الفيزيائية والكيميائية. تعد أهم طرق تعديل البوليمر الحيوي (biopolymer) الشيتوزان الفيزيائية والكيميائية ، حيث تشتمل طريقة التعديل الفيزيائي الإضافة المباشرة

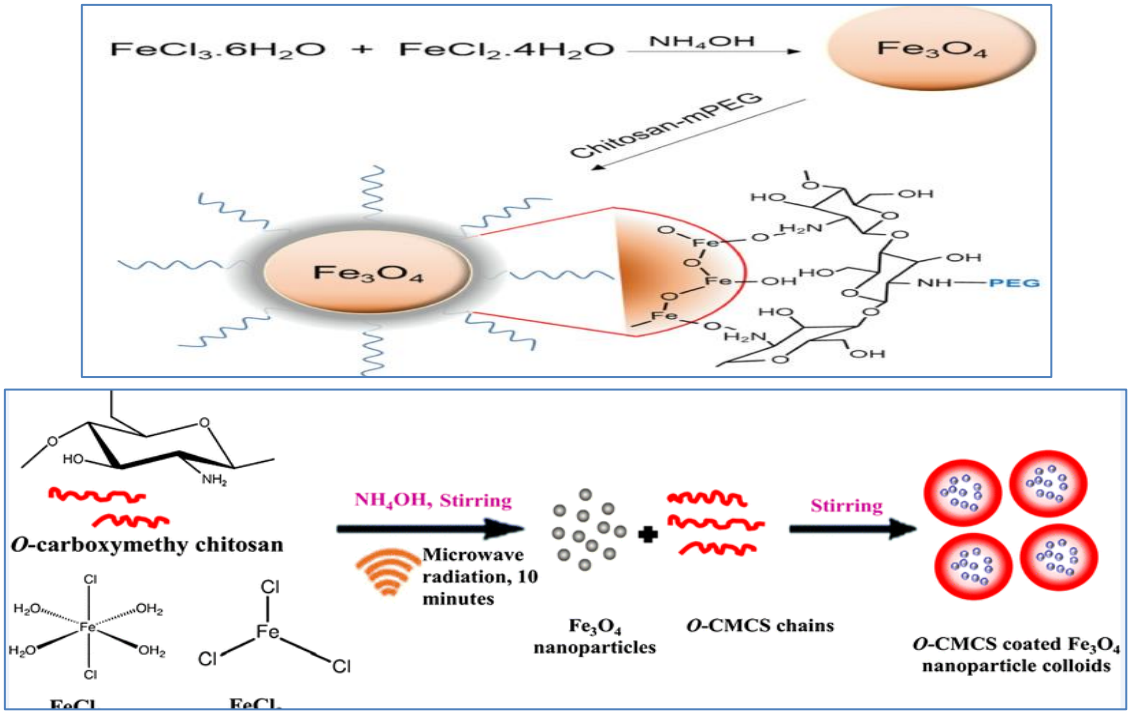
باستخدام مواد غير عضوية أو جزيئات نانوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم(TiO_2) [22]، وجسيمات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) [23] والزيوليت [24]و المعادن الطينية[25].

من ناحية أخرى ، تشتمل طريقة التعديل الكيميائي للشيتوزان على تكوين روابط كيميائية لمجموعات وظيفية معينة للهيكل العام للشيتوزان مع عوامل تشابك عضوية مثل الجليوكسال(Glyoxal) والإبيكلوروهيدرين (Epichlorohydrin)عبر تفاعل التشابك لتشكيل قواعد شيف [26]. 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[27]. في الدراسات السابقة، هناك العديد من عوامل التشابك المرغوبة: مثل ترايبوليفوسفات(Tripolyphosphate) [28]، بنزيل (Benzil) [29]، التي تم تطبيقها لتعزيز الاستقرار الكيميائي الفيزيائي حيث تعتمد فعالية تفاعل المتشابك بشكل أساسي على وظيفة عامل التشابك وظروف التحضير.

من جهة أخرى، في الآونة الأخيرة، أظهر الباحثون اهتمامًا كبيرًا بإدخال Fe_3O_4 داخل المواد المركبة كمجال مغناطيسي لتحقيق مجموعة سهلة وفصل فعال للممتزات باستخدام مجال مغناطيسي خارجي[30]. جذبت جزيئات Fe_3O_4 النانوية اهتمامًا كبيرًا بمعالجة المياه نظرًا لقدرتها العالية على الاستجابة المغناطيسية، وحجم الجسيمات النانوية، ووظائف السطح، والتوافق الحيوي[31].



الشكل (II–5): ألية تفاعل تشابك الشيتوزان مع Glutaraldehyde



الشكل (II–6): رسم توضيحي لآلية تصنيع Fe_3O_4 NPs المغلفة بالشيتوزان

II –1–5–6– مجالات الاستخدام:

1. 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 مؤخرا تركز على تفادي هذه العيوب من خلال ربط الشيتوزان بالمواد المازة الكلاسيكية مثل الطين والالومينا والبنتونايت ...[32].

2. 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 للبذور
- يعمل كسماد لتسريع نمو النباتات.[33 ,18]

3. مجال الطب والصيدلة

ظهر مؤخرا 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 ، للتلقيح عن طريق الفم وكمثبت للجسيم الشحمي [18, 33].

4. صناعة مواد تجميل

يستخدم الشيتوزان في الكريمات و المستحضرات كمادة مضافة و في طلاء الاظافر وكعنصر منشط و مرطب 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 الكيتين خصائص مماثلة. هذا يجعلهم مرشحين جيدين لتركيبات الكريمات والهلام[18, 33].

5. الصناعات الغذائية

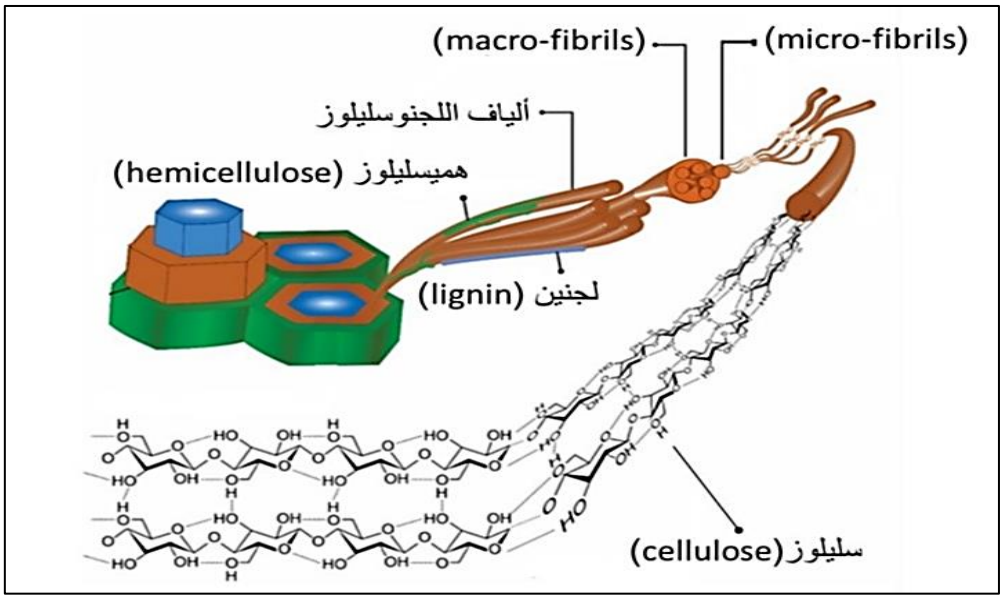
يعد استخدام مادة الشيتوزان في مجال الغذاء أمرًا واعدًا للغاية نظرًا لتوافقه الحيوي وعدم سميته. في عام 1992 ، سمحت وزارة الصحة اليابانية باستخدام مادة الكيتين ومشتقاته ، ولا سيما الشيتوزان ، كمكون غذائي وظيفي. وبالتالي، فقد تم استخدامه في اليابان في المنتجات الغذائية بفضل آثاره الغذائية :

- ✓ 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)[34].

II–2– السيليلوز

II–2–1– المواد اللجينوسيليلوزية

تعتبر ألياف اللجنوسليلوز هي المكون الأساسي لجدار الخلية النباتية، وبالتالي فهي المكون الرئيسي للكتلة الحيوية النباتية. بصفة عامة، تتكون الألياف اللجينوسيليلوزية من ثلاث مكونات رئيسية و هي السليلوز، اللجنين و الهميسليلوز كما هو موضح في (الشكل 4) **[35]**. تتراوح نسب تواجدها ب: (40–60%) السليلوز،(10–25%) الجنين، (20–40%) الهميسليلوز بالإضافة الى بعض المكونات الأخرى **[36–38]**.

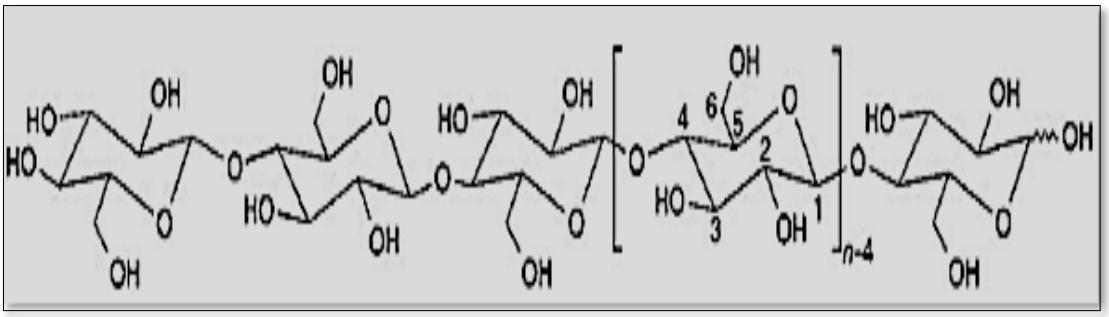


الشكل(II –7): رسم تخطيطي يوضح مكونات ألياف اللجنوسليلوز.

II–2–2– تعريف السليلوز:

هو عبارة عن سكر معقد، ويعتبر المركب الأساسي في الخلايا النباتية وبالذات في جدار الخلية النباتية، وهو كذلك موجود في جميع أنسجة النباتات، حيث يعتبر على أنه مادة كربوهيدراتية تتكون من وحدات الجلوكوز المرتبطة مع بعضها طوليا برابطة تسمى "beta 1_4glycosidic" لتكوين سلاسل طويلة. حيث تختلف عدد وحدات الجلوكوز في السلسلة وكذلك الوزن الجزئي باختلاف نوع النبات**[39]**.

أما كيميائيا فإن السليلوز مستقر جدا وبوليمر غير قابل للذوبان في الماء، ليس له طعم، عديم الرائحة، محب للماء، وفي معظم المذيبات العضوية حلزوني، وهو قابل للتحلل البيولوجي. مادة بلورية يصعب تذويبها في مذيبات عضوية مشتركة. هذه الخاصية تخدمها كمادة هندسية **[40]**.



الشكل(II –8): التركيبة الكيميائية للسليلوز

II–2–3– المصادر الرئيسية للسليلوز

يمكن الحصول على السليلوز من مجموعة واسعة من النباتات والحيوانات والبكتيريا. يعتبر مصدر السليلوز مهم جدا لأنه يؤثر على أبعاد وخصائص السليلوز المستخرج في هذا القسم سنذكر أهم المصادر المختلفة لألياف السليلوز.

1. الألياف النباتية

تمت دراسة مجموعة متنوعة من الألياف النباتية بهدف استخراج السليلوز منها و شملت: الخشب، قشر الأرز (rice husk)، القنب (hemp)، بذور الكتان (flax)، قشر جوز الهند (coconut husk)**[41]**. كما تم استخدام ألياف القطن كمصدر عالي الجودة و ذلك لانخفاض المكونات الغير سليلوزية فيه**[42]**. يتطلب استخلاص السليلوز عدة مراحل كيميائية وفيزيائية تعمل على إزالة كل المواد الأخرى المرافقة له في الألياف.

2. الطحالب :

بعد عدة دراسات تم اعتبار الطحالب بمختلف أنواعها كمصدر للسليلوز على سبيل المثال تم استخلاص السليلوز من **[43, 44]**:

- ❖ Valonia
- ❖ Micrasterias
- ❖ Coldophora
- ❖ Boerogesenia

و قد ظهر اختلاف في خصائص و أبعاد ألياف السليلوز المعزول حسب نوع الطحالب، الألياف المستخلصة من الفالونيا (Valonia) تكون في شكل أجزاء مربعة (20 x 20nm) و نوع تبلورها (I_α)، اما المستخرجة من (M.denticulate) تكون على شكل مقاطع عرضية مستطيلة(50nm x (20-30)) ونوع تبلورها (I_β)**[45, 46]**.

3. البكتيريا :

يتم التصنيع الحيوي للسليلوز البكتيري (BC) من خلال عمليات الأيض الأولية (Primary metabolic) لأنواع معينة من البكتيريا في ظروف مدروسة أكثر أنواع البكتيريا استخداما هي (Gluconacetobacter xlinus) ، السليلوز الناتج يكون ذو طبيعة هلامية سميكا يملك طبقة حبيبية في السطح الملامس للهواء و يحتوي في الداخل على كمية كبيرة من الماء، هيكله متماسك الى حد ما -الشكل(II -9)- **[47]**.

الشكل(II -9): السليلوز البكتيري

يختلف السليلوز البكتيري في الخصائص عن غيره من حيث درجة البلمرة (DP) عادة ما تكون بين (2000-6000) اما عن نوع التبلور (I_α)، كما يتميز بالنقاوة العالية، القوة، قابلية للتشكيل وله قدرة أكبر على الاحتفاظ بالماء مقارنة بالسليلوز النباتي و ذلك لخلوه من اللجنين و الهميسليلوز و باقي المواد التي تكون مرافقة للسليلوز النباتي ومع ذلك لهما نفس البنية الجزيئية**[48-50]**.

II-2-4- أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز

أ. المعالجة الفيزيائية

تهدف المعالجة الفيزيائية الى تقليل حجم الجسيمات، درجة البلورة و البلمرة بالإضافة الى كمية النفايات الكيميائية، و زيادة في مساحة السطح الخاص (specific surface area) و الكثافة الظاهرية (bulk density) الامر الذي يسهل في المعالجات الكيميائية، العيب الرئيسي لهذه المعالجة هو الاستهلاك العالي للطاقة مما يساهم في ارتفاع التكاليف الاقتصادية

للمعالجة، تشمل عدة طرق نذكر منها أمواج المايكرويف و الفوق صوتية، المعالجة الميكانيكية و نقصد بها تقطيع و طحن المادة الخام يكون الحجم بعد التقطيع حوالي (10-30mm) و تنخفض الى بعد الطحن (0.2-2mm) .

ب. المعالجة الكيميائية

يستخدم هذا النوع من المعالجة من اجل تفكيك بنية المواد اللجنوسليلوزية باستعمال التفاعلات الكيميائية، تعتبر المعالجة الكيميائية انتقائية في تفكيك بنية مواد اللجنوسليلوز حيث البعض منها يذيب الهميسليلوز بينما البعض الآخر يذيب اللجنين، تتفاوت هذه الطرق من حيث الكفاءة و التكلفة الاقتصادية و يمكن استخدامها بشكل فردي أو في مجموعة من أجل تحسين المنتج النهائي برفع كفاءة الاستخلاص و تحسين خصائص المادة المستخلصة و هي كالتالي**[51]**:

✓ **المعالجة بالأحماض:**

معالجة مواد اللجنوسليلوز بالأحماض يعتمد على توفير الشاردة (H_3O^+) هذه الأخيرة تهاجم بعض الروابط البينية و الخارجية (inter/intra molecular) للبوليميرات الرئيسية و تعمل على كسرها و تفكيك البنية و تشمل المعالجة بالأحماض المخففة و المركزة[52]، الأحماض المركزة مثل: HCl، HNO_3، H_2SO_4، H_3PO_4، يستخدم بصفة خاصة في انتاج النانو سليلوز و تفكيك الوحدات السكرية و لكن لها عدة عيوب حيث تعتبر سامة و مكلفة اقتصاديا و يصعب التحكم في ظروف تفاعلها خاصة في التطبيقات الصناعية **[53, 54]**.

✓ **المعالجة بالقواعد:**

الدور الرئيسي الذي تقوم به المعالجات بالقواعد هو تفكيك بنية اللجنين و بالتالي تحسين إمكانية الوصول الى باقي السليلوز و الهميسليلوز (polysaccharides) **[55]**، يعمل الوسط القاعدي على كسر الروابط الغير مستقرة بين وحدات اللجنين او بينه وبين الهميسيلوز في وجود قاعدة مثل($Ca(OH_2)$،(NaOH)**[54]**.

✓ **المعالجة بالعوامل المؤكسدة:**

تتمثل هذه العوامل في: البيروكسيد العضوي ($C_2H_4O_3, H_2O_2$)، الأوزون (O_3)، الاكسجين و عدة عوامل أخرى تستخدم لتحفيز عملية إزالة اللجنين (delignification process) بمهاجمة و تفكيك البنية الحلقية له **[56, 57]**. تتم هذه المعالجة في وسط قاعدي($pH>12$) وتعتبر مناسبة لاستخلاص السليلوز**[58, 59]**.

✓ **المعالجة بالمذيبات العضوية (Organosolv):**

هي عملية يتم فيها تحليل اللجنين و الهميسليلوز و اذابة كتل (شظايا) اللجنين من بنية المواد اللجنوسليلوز ليبقى السليلوز في حالته الصلبة نقي نسبيا، المذيبات العضوية الأكثر استعمالا هي الكحول ذات درجة غليان منخفضة: الميثانول، الايثانول و الأسيتون، ايثيلين غليكول و أسيتات الايثيل **[60]**.

✓ **المعالجة بالسوائل الأيونية (Ionic liquids):**

تعتبر هذه التقنية جديدة في تفكيك بنية اللجنوسليلوز، حيث تعمل على اذابة السليلوز و الهميسليلوز و اللجنين في وسط معتدل. السوائل الايونية عبارة عن أملاح سائلة يمكن استخدامها في درجة حرارة الغرفة و تتكون من أنيون غير عضوي (inorganic anion) و كاتيون عضوي (organic cation). السوائل الأيونية الأكثر استعمالا في معالجة الكتلة الحيوية هي **[61 ,51]**:

- 1-alkyl-3-methylimidazolium $[C_nmim]^+$
- 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium $[Ammim]^+$
- Tetrabutylphosphonium $[Bu_4P]^+$

(n): عدد ذرات الكربون في سلسلة الألكيل.

كخلاصة يمكن للمعالجة الكيميائية تجزئة اللجنين و الكربوهيدرات (السليلوز و الهميسليلوز) من خلال استخدام الأحماض، القواعد، المذيبات و السوائل الأيونية، حيث تعتمد على التفاعل الانتقائي مع الروابط الكيميائية لبنية ألياف اللجنوسليلوز.

II-2-5- النانو سليلوز

يصف التعبير النانو سليلوز ليف السليلوز أو سليلوز بلوري يحتوي على بعد واحد على الأقل في نطاق المقياس النانوي، ويمكن الحصول عليه عن طريق المعالجة الكيميائية أو الميكانيكية للب الخشب أو السليلوز النباتي وما الى ذلك.

يعتمد استخدام النانو سليلوز العلاقة الهيكلية –الخصائص، يتم تصنيفها على نطاق واسع في أنواع مختلفة بما في ذلك السليلوز البلوري الدقيق (MCC)، النانو السليلوز الليفي (NFC)، السليلوز الدقيق الليفي (MFC)، والبلورات النانوية السليلوزية(CNC) **[62]**.

II-2-6- مجالات استخدام السليلوز

السليلوز القائم على المركبات الحيوية له العديد من التطبيقات في مختلف الصناعات. يتم اعتماد التطبيق المحتمل للنانو سليلوز ومركباته الحيوية على نطاق واسع في صناعة الورق والتغليف. ومع ذلك، فإن تطبيق المركبات النانوية القائمة على السليلوز قد اكتسب الكثير من الاهتمام بسبب ابعاده النانوية والقوة العالية والصلابة للاستخدام في العديد من الصناعات مثل البناء (لتصنيع المركبات الهيكلية)، والسيارات (لتصنيع الأجزاء القائمة على الأنابيب الدقيقة)، والإلكترونيات (كغشاء للجهاز الكهروضوئي)، والصيدلة (للتطبيقات الطبية الحيوية) ومستحضرات التجميل (صورة 17). علاوة على ذلك، يمكن استخدام مركبات النانو سليلوز كأغشية للترشيح الفائق، والتبادل الأيوني، وخلايا الوقود وما إلى ذلك على سبيل المثال لا للحصر. يوجد مجموعة واسعة للنانو سيليلوز من التطبيقات قد تمت مراجعتها على نطاق واسع في العقد الماضي[63].

الشكل(II –10): تطبيقات النانو سليلوز.

- ✓ يوفر النانو سليلوز خصائص واعدة لاستخدامها كعوامل تقوية لمعالجة المركبات الحيوية مثل الأغشية والطلاء والرغوي وما إلى ذلك **[64]**.
- ✓ يتم اعتماد تطبيقات النانو سليلوز في الغالب من قبل صناعات الورق والتغليف لتحل محل استخدام البوليمرات الاصطناعية المشتقة من الموارد البتروكيماوية**[65]**.
- ✓ تتم دراسة الأغشية المركبة من النانو سليلوز في الغالب في المقالات العلمية لاستخدامات مختلفة في المجالات الإلكترونية مثل أجهزة الاستشعار الورقية، الاقطاب الكهربائية المرنة والأجهزة الالكترونية ومواد لاصقة موصلة**[63]**.
- ✓ يمكن استخدام السليلوز المستخلص من النفايات النباتية في عملية امتزاز الاصباغ في المحاليل المائية. وقد نشرت أوراق بحثية تتضمن امتزاز الأصباغ على السليلوز المستخلص من قشور الموز والسليلوز المستخلص من قشور البرتقال، حيث كانت قشور الموز أكثر فعالية من قشور البرتقال في هذه الدراسة **[66]**.

II–3– الامتزاز

II–3–1– 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 إذن 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**[67]**.

II–3–2– أنواع الامتزاز:

1. الامتزاز الفيزيائي:

في حالة الامتزاز المادي، يتم تثبيت الجزيئات الممتزة على سطح الممتزات بشكل رئيسي بواسطة قوى فاندرفالس والقوى الناتجة عن الاستقطاب الكهروستاتيكي، والتفاعلات ثنائية القطب والرباعية للامتصاص مع هيكل أيوني. يحدث الامتزاز المادي دون تعديل الهيكل الجزيئي ويمكن عكسه تمامًا أي يمكن امتصاص الجزيئات الممتزة بسهولة عن طريق انخفاض الضغط أو زيادة في درجة حرارة المرحلة صلب [68].

2. الامتزاز الكيميائي:

الامتزاز الكيميائي أو الإمتصاص الكيميائي هو في الأساس لا رجعة فيه وبطيء. محدد للغاية، يرافقه اختلاف كبير في طاقة التنشيط. ينتج الامتزاز الكيميائي عن تغير عميق في توزيع الشحنات الإلكترونية في الجزيء الممتز: إن قوى الترابط هي من نفس نوع تلك المشاركة في تكوين الروابط الكيميائية. طاقة الامتزاز أكبر من $80kJ.mol^{-1}$: الامتزاز صعب **[69]**.

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

الجدول(II–1): خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي**[67]** .

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

II–3–3– الامتزاز من المحاليل

إن إيزوثارم إمتزاز المواد المذابة في المحلول وايزوثارم إمتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، الا 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**[67]**.

II–3–4– آلية الامتزاز

الامتزاز هو ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى الكتروستاتيكية، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات تتم في كل الاتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج، يتم تحديد هذه القوى عندما تثبت جزيئات المادة المتحركة على سطح المادة المازة، نقول أنها امتزت.

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 الاتزان الذي يعطي فكرة على نوع الامتزاز وحركيته، من الناحية الطاقوية هذه الطريقة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة.

ان سعة الامتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز – ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال**[67]**.

II–3–5– ايزوتارم الامتزاز:

يمكن وصف عملية الامتزاز باستخدام ايزوتارم الامتزاز ، لهذا فان الايزوتارم 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 **[70]**:

$$q_e = \frac{(C0 - Ce)V}{m} \qquad \text{1–II}$$

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

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

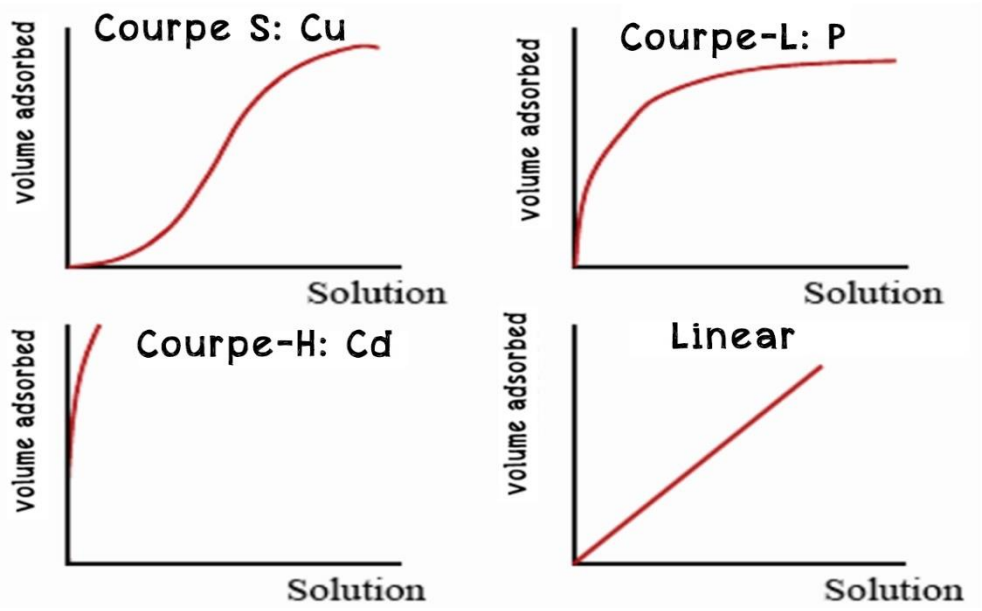
q_e : كمية المذاب/ الماز بوحدة الوزن للمادة المازة(mg/g)

V :حجم المحلول (L)

m : كتلة المادة (g)

1. الأنواع الرئيسية لايزوتارم امتزاز سائل– صلب

لا تتصرف كل أنظمة ماز/ممتز بنفس الطريقة غالبا ما يتم التعامل مع ظاهرة الامتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الايزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الامتزاز بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة[67]. حيث صنف العالم giles ايزوتارم الامتزاز إلى أربعة مجموعات رئيسية كما هي مبينة في الشكل التالي:



الشكل(II–11): الأنواع الرئيسية لايزوتارم الامتزاز **[67]**.

2. نماذج الايزوتارم

a) نموذج لانغمير (Langmuir)

وضع العالم لانغمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي حيث أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام لايزوتارم الامتزاز يتلافى العيوب الموجودة في ايزوتارم فراندليش، وقد بني هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحده.
- الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب.
- جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة.
- استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه الى فراغات امتزازية ثابتة.
- عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين**[67]**.

يعبر عن ايزوتارم لانغمير بالعلاقة الخطية التالية[71]:

$$\frac{\mathbf{C_e}}{q_e} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_m \times K_L}} + \frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_m}} \qquad \textbf{2–II}$$

حيث:

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

$\mathbf{C_e}$:تركيز الامتزاز عند التوازن(mg/L)

$\mathbf{q_m}$:قدرة الامتصاص القصوى (mg/ g)

$\mathbf{K_L}$: ثابت Langmuir المتعلق بطاقة الامتزاز (L/ mg).

حيث يعطىK_L بالعلاقة التالية [72, 73] :

$$\mathbf{K_L} = \frac{\mathbf{q_m}}{\mathbf{C_e(q_m - q_e)}} \qquad \textbf{3–II}$$

ويمكن لقابلية الامتزاز ان تحدد انطلاقا من عامل الفصل البعدي R_L حيث :

$$\boldsymbol{R_L} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1 + K_L \,.\, C_0}} \qquad \textbf{4–II}$$

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

b) 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 الاكثر استخداما**[74]** :

$$\mathbf{Ln\ q_e = \ln K_f + \frac{1}{n}\ \ln C_e} \qquad \mathbf{5-II}$$

حيث: $\mathbf{K_f}$:ثابت فراندليش (L/mg) .

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

وتعطى شدة الامتزاز انطلاقا من الثابت n حيث: $n<1$ فإن الإمتزاز كيميائي أو إذا كان $n>1$ فإن الإمتزاز فيزيائي.

c) نموذج تيـــــمكن (Temkin)

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

- ✓ اختلاف يتعلق بتجانس السطح
- ✓ يتعلق بتفاعل الجزيئات جانبيا

يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية[75]:

$$\boldsymbol{q_e = \frac{R.T}{b}\ln K_T + \frac{R.T}{b}\ln C_e} \qquad \mathbf{6-II}$$

حيث: $\mathbf{K_T}$ ثابت رابط التوازن (mol/l)

$\boldsymbol{b}$: ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز(J/mol)

d) نموذج دوبينين–رادوشكيفيتش (Dubinin–Radushkevich)

نموذج **Dubinin–Radushkevich** لا يفترض سطحًا متجانسًا أو إمكانات امتزاز ثابتة، مثل نموذج **Langmuir**. تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الامتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للامتصاص مرتبط بدرجة ملء المسام. ويعطى امتزاز**D–R** وفق المعادلة الخطية**[76]**:

$$q_e = \ln q_{mDR}(-\beta\varepsilon^2) \qquad \text{7–II}$$

q_{mDR}: أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة

β: ثابت متعلق بطاقة الامتزاز (E)

ε: معامل بولاني ويعطى بالعبارة :

$$\varepsilon = RTLn(\frac{1}{C_e}) \qquad \text{8–II}$$

حيث $R = 8{,}31 * 10^{-3}$ kJ /mol.K و T بالكالفن (K)

ومن الممكن تحديد متوسط طاقة الامتزاز(E) وفقا للعبارة التالية:

$$E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}} \qquad \text{9–II}$$

حيث يحدد E (kJ/mol) آلية الامتزاز ؛ إذا كان$E> 8$ kJ/mol ، فإن العملية تخضع للامتزاز الكيميائي، إذا كانت E <8 kJ/mol فإن العملية تخضع للامتزاز الفيزيائي [77] .

II–3–6– حركية الإمتزاز

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الاتصال المذاب / الممتز. إن نموذجه يجعل من الممكن تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإمتزاز**[67]**. لتحديد سرعة وآلية التحكم في امتصاص الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية[78].

a) 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 الممتزّة عند التوازن وامتز في لحظة t، و يمكن ترجمته بالمعادلة التالية**[2]**:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_t(q_e - q_t) \qquad \text{10–II}$$

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

t: وقت التلامس (min).

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

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

تكامل المعادلة (10–II) يعطي:

$$ln(q_e - q_t) = ln\, q_e - K_1\, t \qquad \text{11–II}$$

b) **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 **[67]**:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{12–II}$$

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

و k_2 هو ثابت معدل الامتزاز لنموذج الرتبة شبه الثانية (g /mg.min)

من خلال فصل المتغيرات ودمج المعادلة مع شروط الحدود ، $t = 0$، $q_t = 0$ و $t = t$، $q_t = q_t$ ؛ نحصل على التعبير التالي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e}t \qquad \text{13–II}$$

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

II–3–7– الدراسة الترموديناميكية

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

$$\Delta \mathbf{G°} = \Delta \mathbf{H°} - \mathbf{T}\Delta \mathbf{S°} \qquad \textbf{14–II}$$

$\Delta \mathbf{G°}$: التغير في الانتالبي الحرة و: $\Delta S°$ التغير في الانتروبي : ($kJ.mol^{-1}$) و($kJ.mol^{-1}.k^{-1}$)

بشكل عام، ظاهرة الإمتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون ناشرة للحرارة ($\Delta \mathbf{H°}<0$) او ماصة للحرارة ($\Delta \mathbf{H°}>0$).

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقة $\Delta \mathbf{G°}$ وعلاقةVan't Hoff [22, 79].

$$\Delta \mathbf{G°} = -\mathbf{RTLnK_d} \qquad \textbf{15–II}$$

من هاتين المعادلتين، يمكن ربط المعاملات الديناميكية الحرارية بمعامل توزيع المعادن بين الطور الصلب والطور السائل (k_d) بالمعادلة التالية**[80]**:

$$\ln \mathbf{K_d} = \frac{\mathbf{\Delta S°}}{\mathbf{R}} - \frac{\mathbf{\Delta H°}}{\mathbf{RT}} \qquad \textbf{16–II}$$

$\mathbf{K_d}$: ثابت الاتزان

يتم تعريف$\mathbf{K_d}$ بالعلاقة التالية:

$$K_d = \left(\frac{(C_i - C_e)}{C_e}\right) * \frac{V}{m}\left[\frac{l}{g}\right] \qquad \textbf{17–II}$$

II–4– مفاهيم عامة حول الأصباغ

II–4–1– نبذة تاريخية

منذ بداية الإنسانية، تم تطبيق الأصباغ في جميع مجالات حياتنا اليومية لطلاء وصبغ الورق والجلد والملابس وما إلى ذلك[81]، وتكون طبيعتها من أصل حيواني أو نباتي، كذلك المستخلصات المعدنية (hématité et ocre)، استمر استخدام هذه الأصباغ الطبيعية حتى النصف الأول من القرن التاسع عشر. بعد ذلك، تم استبدالها تدريجيًا بأصباغ اصطناعية. وارتبط تطور صناعة الصبغة ارتباطًا وثيقًا باكتشاف mimeine (الأنيلين، الصبغة الأساسية) بواسطة William Henry Perkin في عام 1856 و fuchsin بواسطة Verguin في عام 1858 **[82]**، أرجواني 1859 (صبغة ثلاثي فينيل ميثان)، كريسودين 1876 (صبغ آزو)، فينوثيازين 1883،...إلخ**[83]**. وفي بداية القرن العشرين، كانت الأصباغ الاصطناعية تحل محل الأصباغ الطبيعية بالكامل تقريبًا. قدر الإنتاج العالمي من الأصباغ الاصطناعية بنحو 700000 طن/عام 1991**[84]**.

II–4–2– مفهوم الاصباغ

الصبغة هي كل مادة ملونة يمكن أن تمتصها الأقمشة أو الخيوط من محاليلها المائية أومن معلق هذه المادة في الماء. ولا تعتبر جميع المواد الملونة التي تذوب في الماء صبغات إذ يتحتم بجانب اللون وجود خاصية الامتصاص 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**[67]**.

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 (من380إلى750نانومتر) إلى ضوء ملون [85].

وباختصار يتم تعريف الصبغة كمنتوج قادر على صباغة مادة بطريقة دائمة. لديها مجموعات تعطيها لونًا يسمى (chromophores) والمجموعات التي تسمح بتثبيتها تسمى (auxochromes) **[86]**.

II-4-3- مصادر الأصباغ

1. الأصباغ الطبيعية

يمكن تقسيم الأصباغ الطبيعية إلى ثلاث مجموعات حسب مصدر الصبغة وهي: الأصباغ النباتية والحيوانية والمعدنية[87].

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 غالبا في الأوراق والزهور وتقل في الثمار والفروع. ومن أهم هذه النباتات التي يمكن الحصول منها على صبغات هي كالتالي: الكركم، الرمان، الحناء...الخ**[67]**.

ب. الأصباغ الحيوانية

وهي الصبغات التي تستخلص من مصدر حيواني مثل: الدودة القرمزية، واللعلي.

- **الدودة القرمزية (Cochineal):**

تعتبر صبغة الدودة القرمزية من أقدم الصبغات ذات اللون الأحمر وأكثر الصبغات الطبيعية الحيوانية رواجا وأنتشارا.

- **اللعلي(Lac-Dye) :**

ويمكن الحصول على صبغة الأحمر اللعلي من المسحوق الجاف لحشرة من نوع الخنافس (Cocus Locca-Beatles) والتي تعيش في أعالى تلال نهرالكنج في الهند وفي البنغال وبرماد و بعض بلاد الشرق الأقصى**[67]**.

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 ملونة. على سبيل المثال البومين البيض**[87]**.

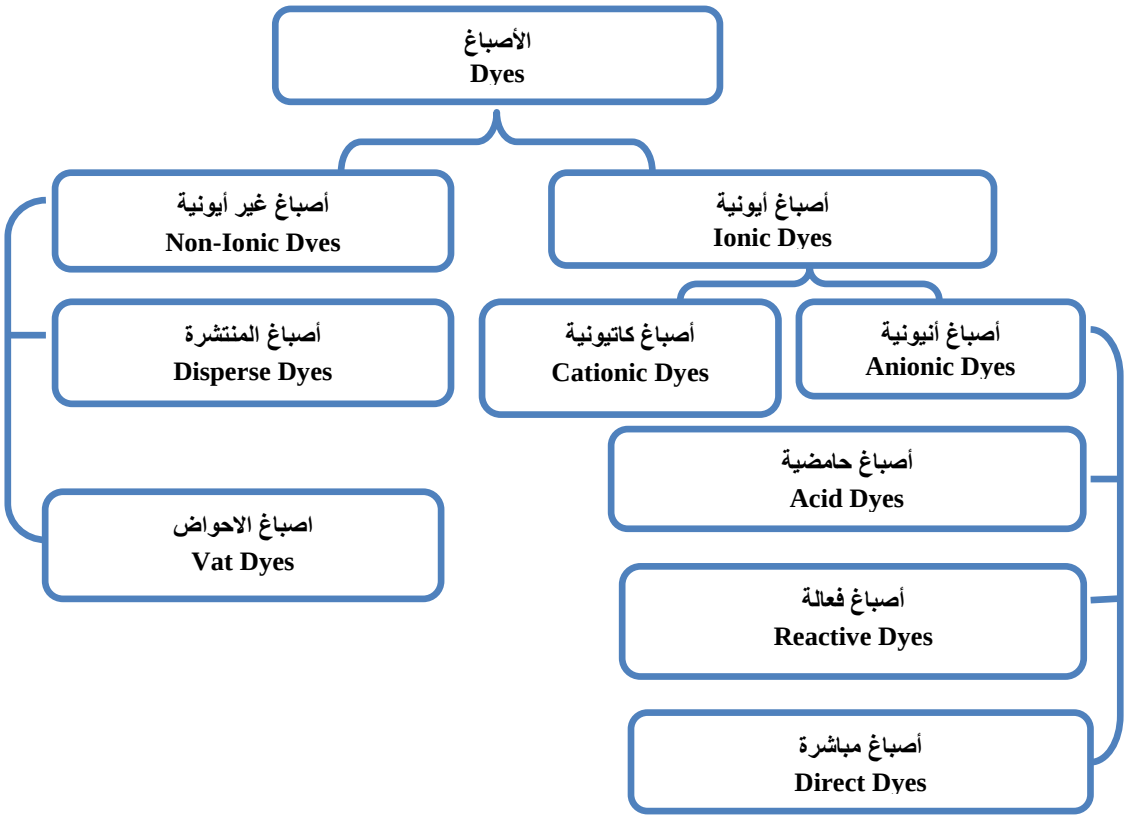
2. الأصباغ الصناعية

اكتشفت اول صبغة صناعية عام 1856 م من قبل (وليم بيركن) طالب كلية الكيمياء الذي حاول صنع دواء الكواينين 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**[67]**.

II-4-4- تصنيف الأصباغ

تُصنف الأصباغ عادة وفقًا للمجموعات الهيكلية أو الوظيفية واللون، وكذلك عن طريق الشحنة الأيونية عند الذوبان في محلول مائي. لأن التصنيف الأيوني للصبغة بقوة يؤثر على فعالية امتزاز الصبغة. كما هو مبين في الشكل (II-12)، يتم تصنيف الأصباغ إلى أصباغ أيونية(Ionic dyes) وغير أيونية (Non-ionic dyes). يتم تصنيف الأصباغ غير الأيونية بشكل إضافي إلى أصباغ الاحواض والأصباغ المشتتة، والأصباغ الأيونية الكاتيونية (القاعدية)، والأصباغ الأيونية (التفاعلية والمباشرة والحمضية). تسمى الأصباغ الكاتيونية(Cationic Dyes) أيضًا بالأصباغ القاعدية نظرًا 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(OH^-) في محلول مائي، الأصباغ الأنيونية أيضا تذوب في الماء وتشمل الأصباغ الحمضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة(مثل الكونغو الأحمر)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)[88].



الشكل(II–12): مخطط يوضح تصنيف الاصباغ.[49]

II–4–5– استخدامات الأصباغ

المجالات الرئيسية لتطبيق الأصباغ هي كما يلي:

- في صناعة النسيج، الفراء والجلود.
- في صناعة البلاستيك.
- في صناعة البناء: الدهانات (الأصباغ).
- في صناعة الأدوية.
- في صناعة مستحضرات التجميل.
- في الصناعات الغذائية (ألوان الطعام).

- في مختلف الصناعات المستخدمة للوقود والزيوت.
- في المطبعة (حبر، ورق) **[67]**.

II-4-6- مخاطر(سميّة) الأصباغ

تأتي خطورة الأصباغ من جهل الباحثين أو مستخدمي هياكلها الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. وكذلك جهلهم بتعليمات استخدامها عند التعامل معها **[2]**:

1. السمية على صحة الإنسان:

- التسبب في تهيج الجلد والتهاب الجلد الأكزيمي.
- 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**[2]**.

2. السمية على الأوساط المائية:

يؤدي إلى اضطرابات كبيرة في الآليات الطبيعية المختلفة الموجودة**[89]**:

- في النباتات (قوة التنظيف الذاتي للمجاري المائية، ومنع نمو النباتات المائية...إلخ).
- وفي الحيوانات (تدمير فئة من الأسماك والكائنات الدقيقة...إلخ).

II -5- طرق معالجة المياه الملوثة

لقد طبقت العديد من التقنيات لمعالجة التلوث الحاصل في مياه المخلفات الصناعية منها ما يمثل عمليات كيميائية واخري فيزيائية إن أغلب هذه التقنيات تمتلك محددات سلبية تحول دون استعمالها حيث أن تطبيق قسم منها مكلف اقتصاديا أو ما ينتج منها مخلفات سامة**[67]**، ومن أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثة تتضمن :

✓ الترسيب.

- ✓ الترشيح.
- ✓ التحفيز الضوئي.
- ✓ التبادل الأيوني.
- ✓ 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 الامتزاز لا ينتج مواد ضارة[90].

مراجع الفصل الثاني:

[1] A. BOUCHETA, "Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite," 2017 .

[2] 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,2018.

[3] T. Schütz, S. Dolinská, P. Hudec, A. Mockovčiaková, 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.

[4] A .Manikandan and M. Sathiyabama, "Green synthesis of copper-chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity," *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology,* vol. 6, no. 1, p. 1, 2015.

[5] 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, no. 3, p. 156, 2014.

[6] K. Divya and M. Jisha, "Chitosan nanoparticles preparation and applications," *Environmental chemistry letters,* vol. 16, no. 1, pp. 101-112, 2018.

[7] 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 ,

[8] H. K. No and S. P. Meyers, "Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review," *Journal of aquatic food product technology,* vol. 4, no. 2, pp. 27-52, 1995.

[9] A. L. Debbaudt, M. L. Ferreira, and M. E. Gschaider, "Theoretical and experimental study of M2+ adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd," *Carbohydrate Polymers,* vol. 56, no. 3, pp. 321-332, 2004.

[10] 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, no. 1, pp. 170-177, 2002.

[11] 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, no. 3, pp. 441-448, 2005.

[12] F. Devlieghere, L. Vermeiren, and J. Debevere, "New preservation technologies: possibilities and limitations," *International dairy journal,* vol. 14, no. 4, pp. 273-285.2004 ,

[13] K. Kurita, "Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans," *Marine biotechnology,* vol. 8, no. 3, pp. 203-226, 2006.

[14] 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, no. 1, pp. 168-172, 1984.

[15] E. Onsøyen and O. Skaugrud, "Metal recovery using chitosan," *Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire: 198* ,(6vol. 49, no. 4, pp. 395-404, 1990.

[16] 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, no. 2, pp. 465-475, 1996.

[17] 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, no. 1, pp. 71-78, 2002.

[18] 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, no. 5, pp. 563-571, 2014.

[19] 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, no. 2, pp. 135-144, 1998.

[20] 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, no. 3, pp. 201-205, 1999.

[21] 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, no. 8, pp. 3569-3580, 2001.

[22] A. Jawad, "Removal of reactive red 4 dye using chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite: application of response surface methodology," *Science Letters,* vol. 14, no. 1, pp. 96-108.2020 ,

[23] S. Wang *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.

[24] 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.

[25] J. Li, J. Cai, L. Zhong, H. Cheng ,H. Wang, and Q. Ma, "Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution," *Applied Clay Science,* vol. 167, pp. 9-22, 2019.

[26] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO2 nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules,* vol. 129, pp. 98-109, 2019.

[27] 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. 732-741, 2020.

[28] I. A. Mohammed, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, and M. S. Mastuli, "Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: statistical optimization and mechanism study," *International journal of biological macromolecules* ,vol. 161, pp. 503-513, 2020.

[29] Q. Yang, F. Dou, B. Liang, and Q. Shen, "Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal," *Carbohydrate Polymers,* vol. 59, no. 2, pp. 205-210, 2005.

[30] Y. Yan *et al.*, "Removal of Pb (II) ions from aqueous media using epichlorohydrin crosslinked chitosan Schiff's base@ Fe3O4 (ECCSB@ Fe3O4)," *International journal of biological macromolecules,* vol. 117, pp. 1305-1313, 2018.

[31] X. X. Liang, A. Omer, Z.-h. Hu, Y. g. Wang, D. Yu, and X.-k. Ouyang, "Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan," *Chemosphere,* vol. 217, pp. 270-278, 2019.

[32] G. Crini, P.-M. Badot, G. A. Roberts, and E. Guibal, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.

[33] 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.

[34] J. V. H. Ramos *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.

[35] V. Menon and M. Rao, "Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept," *Progress in energy and combustion science,* vol. 38, no. 4, pp. 522-550, 2012.

[36] M. N. Belgacem and A. Gandini, *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, 2011.

[37] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, "Determination of extractives in biomass," *Laboratory analytical procedure (LAP),* vol. 1617, 2005.

[38] M. Ahmad *et al.*, "Development of novel assays for lignin degradation: comparative analysis of bacterial and fungal lignin degraders," *Molecular Biosystems,* vol. 6, no. 5, pp. 815-821, 2010.

[39] أ. ف. س. أحمد, الكيمياء الحيوية 2002.

[40] T. A. Hebeis, J. Guthrie., *The chemistry and Technology of cellulosic copolymers.* Berlin Heidelberg New York , Springer Science & Business Media., 2012.

[41] E. Abraham *et al.*, "Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre," *Carbohydrate polymers,* vol ,92 .no. 2, pp. 1477-1483, 2013.

[42] M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia, and M. Sain, "Cellulosic nanocomposites: a review," *BioResources,* vol. 3, no. 3, pp. 929-980, 2008.

[43] K. Hua, M. Strømme, A. Mihranyan, and N. Ferraz, "Nanocellulose from green algae modulates the in vitro inflammatory response of monocytes/macrophages," *Cellulose,* vol. 22, no. 6, pp. 3673-3688, 2015.

[44] T. Imai and J. Sugiyama, "Nanodomains of I α and I β cellulose in algal microfibrils," *Macromolecules,* vol. 31, no. 18, pp.1998 ,6279-6275 .

[45] J.-F. Revol, "On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in Valonia ventricosa," *Carbohydrate Polymers,* vol. 2, no. 2, pp. 123-134, 1982.

[46] S. J. Hanley, J.-F. Revol, L. Godbout, and D. G. Gray, "Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from Micrasterias denticulata; evidence for a chiral helical microfibril twist," *Cellulose,* vol. 4, no. 3, pp. 209-220, 1997.

[47] S. Hestrin and M. Schramm, "Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose," *Biochemical Journal,* vol. 58, no. 2, p. 345, 1954.

[48] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites," *Chemical Society Reviews,* vol. 40, no. 7, pp. 3941-3994, 2011.

[49] A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.

[50] A. Ashjaran, M. E. Yazdanshenas ,A. Rashidi, R. Khajavi, and A. Rezaee, "Overview of bio nanofabric from bacterial cellulose," *Journal of the Textile Institute,* vol. 104, no. 2, pp. 121-131, 2013.

[51] H. Lee, S. B. A. Hamid, and S. Zain, "Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process," *The Scientific World Journal,* vol. 2014, 2014.

[52] A. Hendriks and G. Zeeman, "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass," *Bioresource technology,* vol. 100, no. 1, pp. 10-18, 2009.

[53] Z. Zhang, I. M. O'Hara, and W. O. Doherty, "Pretreatment of sugarcane bagasse by acid-catalysed process in aqueous ionic liquid solutions," *Bioresource Technology,* vol. 120, pp. 149-156, 2012.

[54] M. Pedersen and A. S. Meyer, "Lignocellulose pretreatment severity–relating pH to biomatrix opening," *New biotechnology,* vol. 27, no. 6, pp. 739-750, 2010.

[55] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresource technology,* vol. 83, no. 1, pp. 1-11, 200.2

[56] E. Abdel-Halim and S. S. Al-Deyab, "Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid," *Carbohydrate Polymers,* vol. 86, no. 2, pp. 988-994, 2011.

[57] D. T. Yin *et al.*, "Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid," *Bioresource technology,* vol. 102, no. 8, pp. 5183-5192, 2011.

[58] O. Sánchez, R. Sierra, and C. J. Alméciga-Díaz, "Delignification process of agro-industrial wastes an alternative to obtain fermentable carbohydrates for producing fuel," *Alternative fuel,* vol. 7, 2011.

[59] J. Miron and D. Ben-Ghedalia, "Effect of hydrolysing and oxidizing agents on the composition and degradation of wheat straw monosaccharides," *European journal of applied microbiology and biotechnology,* vol. 15, no. 2, pp. 83-87, 1982.

[60] X. Zhao, K. Cheng, and D. Liu, "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis," *Applied microbiology and biotechnology,* vol. 82, no. 5, pp. 815-827, 2009.

[61] M. Zavrel, D. Bross, M .Funke, J. Büchs, and A. C. Spiess, "High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose," *Bioresource technology,* vol. 100, no. 9, pp. 2580-2587, 2009.

[62] R. K. Mishra, A. Sabu, and S. K. Tiwari, "Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect," *Journal of Saudi Chemical Society,* vol. 22, no. 8, pp. 949-978, 2018.

[63] A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, and S. Goswami, "Commercial application of cellulose nano-composites–A review," *Biotechnology Reports,* vol. 21, p. e00316, 2019.

[64] A. Dufresne, "Potential of nanocellulose as a reinforcing phase for polymers," *J-For-Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes,* vol. 2, no. 6, pp. 6-16, 2012.

[65] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, "Microfibrillated cellulose–Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydrate polymers,* vol. 90, no. 2, pp. 735-764, 2012.

[66] 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, no. 3, pp. 263-274, 2002.

[67] R. Belhosine, Ch. Elmokadem " Adsorption of textile dye from aqueous solution onto natural and activated illite-kaolin Clay: El-Oued,'' memoire master chemistry, 2020.

[68] B. Mebarki and R. Gomri, "Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire",Université Frères mentouri costantine 1.

[69] T. CHOUCHANE, "Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques," Université Badji Mokhtar de Annaba, 2010 .

[70] 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 .

[71] 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 .

[72] 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, no. 2-3, pp. 195-201, 2004.

[73] 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, no. 1-3, pp. 151-157, 2005.

[74] 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, no. 1, pp. 1-33, 2002.

[75] 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, no. 4, pp. 492-501, 2005.

[76] 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.

[77] M. Dubinin, "The equation of the characteristic curve of activated charcoal," in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, vol. 55, pp. 327-329 .

[78] U. d'Oran, "KADI Samir," Université de Mostaganem, 2013 .

[79] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*. Butterworth, 2018.

[80] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry*. Macmillan, 2001.

[81] M. B. Ibtissem, "Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO," Université Badji Mokhtar Annaba, 2017 .

[82] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Université Côte d'Azur (ComUE), 2016 .

[83] C. Laoubi and H. Nacer, "La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (tiO2/ultraviolet)," 2017.

[84] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels," Université de Marne la Vallée, 2008 .

[85] F. Ben nadji and F. Redhouani " L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural," 2018.

[86] Z. Soumia, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie," GUELMA, 2015 .

[87] 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.

[88] S. A. Dawood, "Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of Congo red dye by adsorption," Curtin University, 2013 .

[89] G. Samira, "Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau," Université Badji Mokhtar, 2015 .

[90] 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, no. 1-3, pp. 70-80, 2010.

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث:

الطرق والوسائل

تمهيد

في هذا الفصل يتم وصف طريقة استخلاص الشيتوزان (CTS) من مصدرين من القشريات البحرية هما الجمبري (Sh) و السيبيا (Se)، ومن ثم نقوم بدراسة سلوك امتزاز صبغة أحمر الكونكو (CR) في المحاليل المائية باستعمال الشيتوزان المحسن بواسطة السيليلوز التجاري (Cell) وبإضافة البنزيل (Benzil) كعامل لتشابك الشيتوزان لتعزيز الاستقرار الكيميائي وخاصية الامتزاز في معالجة المياه وكذا وإدخال Fe_3O_4 داخل المواد المركبة كمجال مغناطيسي لتحقيق فصل فعال للممتصات باستخدام مجال مغناطيسي خارجي دون استخدام عملية الترشيح. علاوة على ذلك، فقد تم تطبيق تصميم إحصائي وهو Box Behnken Design (BBD) في منهجية استجابة السطح Response Surface Methodology (RSM) لتحسين نسبة التحميل (السيليلوز مع الشيتوزان) ، وتتبع العوامل المؤثرة على كفاءة امتزازها المتمثلة (جرعة الممتزات ،درجة الحموضة، زمن التلامس و درجة الحرارة)، و كذلك متابعة نتائج الاتزان لايزوتارم الامتزاز و مقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية و الحركية.

III–1– الطرق و المواد المُستخدمة لتحضير الشيتوزان

III–1 –1– مستلزمات العمل التجريبي

الجدول(III–1): المواد والتجهيزات المستعملة

المواد المستعملة	الأدوات و الأجهزة المستعملة
▪ (4-1%) HCl	▪ جهاز التسخين و الرج المغناطيسي.
▪ (12,5N) NaOH و (1,4 N)	▪ جهاز الطرد المركزي.
▪ (8%) H_2O_2	▪ جهاز الترشيح تحت الفراغ.
▪ (0.1M)$AgNO_3$	▪ ميزان إلكتروني حساس.
▪ (2%)(Bz) Benzil $C_{14}H_{10}O_2$	▪ مجفف
▪ (Ce) Cellulose	▪ pH متر
▪ (CR) Congo Red	▪ جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئيةUV-Vis

▪ $FeCl_2.4H_2O$ (M_W:198,81 g/mol)	▪ جهاز XRD
▪ $FeCl_3.6H_2O$ (M_W: 270.30 g/mol)	• جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
▪ CH_3COOH (5%)	•جهاز الماسح الضوئي الإلكتروني (SEM)

III – 1 – 2 –المادة الخام

تم جمع العينات من بائعي الأسماك لولاية الوادي بتاريخ 2022/02/17 ، ثم تم تنقيتها من الشوائب وغسلها جيدا بالماء وتركها لتجف في مجفف عند درجة حرارة 45°C لمدة 24 ساعة. ثم طحنها وتجفيفها عند درجة حرارة 80°C ووزن العينة لمعرفة الوزن الجاف.

وفيما يلي التعريف العلمي والتصنيف الخاص بكلا النوعين المدروسين:

Classiffication of shrimp shells

Phylum: Arthropoda

Sub-phylum: Crustaceans

Class: Malacostraces

Subclass: Eumalacostraces

Super-order: Eucarids

Order: Decapods

Suborder: Dendrobranchiata

Superfamily: Penaeoides

Family: Aristaedes

Genus: Arusteus

Species: *Arusteus antennatus*

الشكل(**III–1**):صورة لـ *Arusteus antennatus*

Classification of Sepia

Domain - Eukarya

Kingdom - Animalia

Phylum - Mollusca

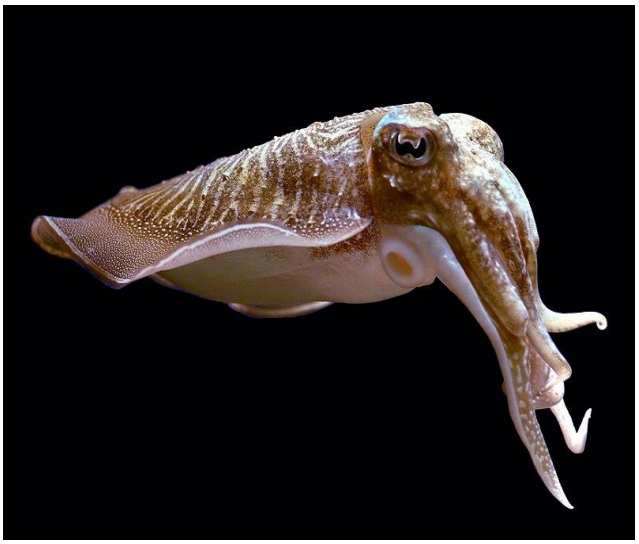
Class - Cephalopoda

Order - Sepioidea

Family - Sepiidae

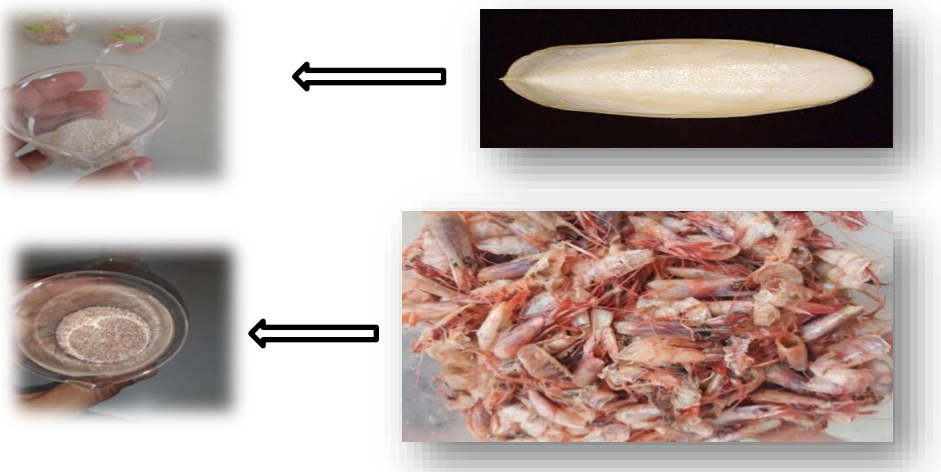
Genus - Sepia

Species - *Sepia officinalis*



الشكل(**III**-2): صورة لـ *Sepia officinalis*

قمنا بإعداد نوعين من مخلفات القشور البحرية هما الجمبري (**shrimp shells**) والسيبيا (**Sepia**)، كل عينة تحتوي على 4g لاختبار نجاعة البروتوكول مع كلا النوعين.



الشكل (III-3): صور فوتوغرافية للعينات المدروسة بعد المعالجة الأولية

III-1-3- استخلاص الشيتوزان

طريقة استخلاص الشيتوزان من القشريات البحرية المتبعة في هذه المذكرة وضعت بعد دراسة ومراجعة العديد من الأعمال السابقة، ليتم في الأخير تحديدها وهي في الحقيقة الطريقة المنجزة في بحث[*1*] مع بعض التعديلات ، و تتم بأربع مراحل

رئيسية: وهي نزع العناصر المعدنية (**Demineralization**) والبروتينات (**Deproteinization**) و نزع الملونات (**Decolourisation**) ومن ثم نزع الأستيل (**Deacetylation**).

أ. نزع المعادن(**Demineralization**):

تهدف هذه الخطوة إلى التخلص من المعادن الموجودة في مخلفات القشريات البحرية. للقيام بذلك، نضع كل عينة في بيشر سعة 500 مل، بتركيزات مختلفة من HCl (4% ، 1%) من أجل تحسين ظروف الإزالة بنسبة (15: 1) (W/V) تخضع كل عينة للرج المستمر لمدة ساعتين (2h) في درجة حرارة الغرفة، لاستخراج أقصى قدر من المادة المعدنية. بمجرد اكتمال التفاعل، ترشح العينة، ثم تغسل بالماء المقطر لإزالة آثار HCl، وأخيراً توضع في مجفف عند 80°C لمدة 24 ساعة.

ب. نزع البروتينات (**Deproteinization**) :

تتم هذه الخطوة في وسط قلوي. نقوم بخلط محلول NaOH مع الكتلة المنزوعة المعادن بعد الغسيل بالماء إلى الوصول لدرجة الحموضة المحايدة (pH=6,5 -7,5) بنسبة (15: 1) (W/V). تم إجراء تجارب هذه المرحلة بتركيزات هيدروكسيد الصوديوم عند 1,4N، عند درجة حرارة 70°C لمدة 3 ساعات. في نهاية التفاعل، تم استرجاع العينات بالترشيح، ثم غسلها بغزارة بالماء المقطر لإزالة آثار هيدروكسيد الصوديوم، وتجفف العينات المسترجعة في المجفف عند 80°C لمدة 24 ساعة.

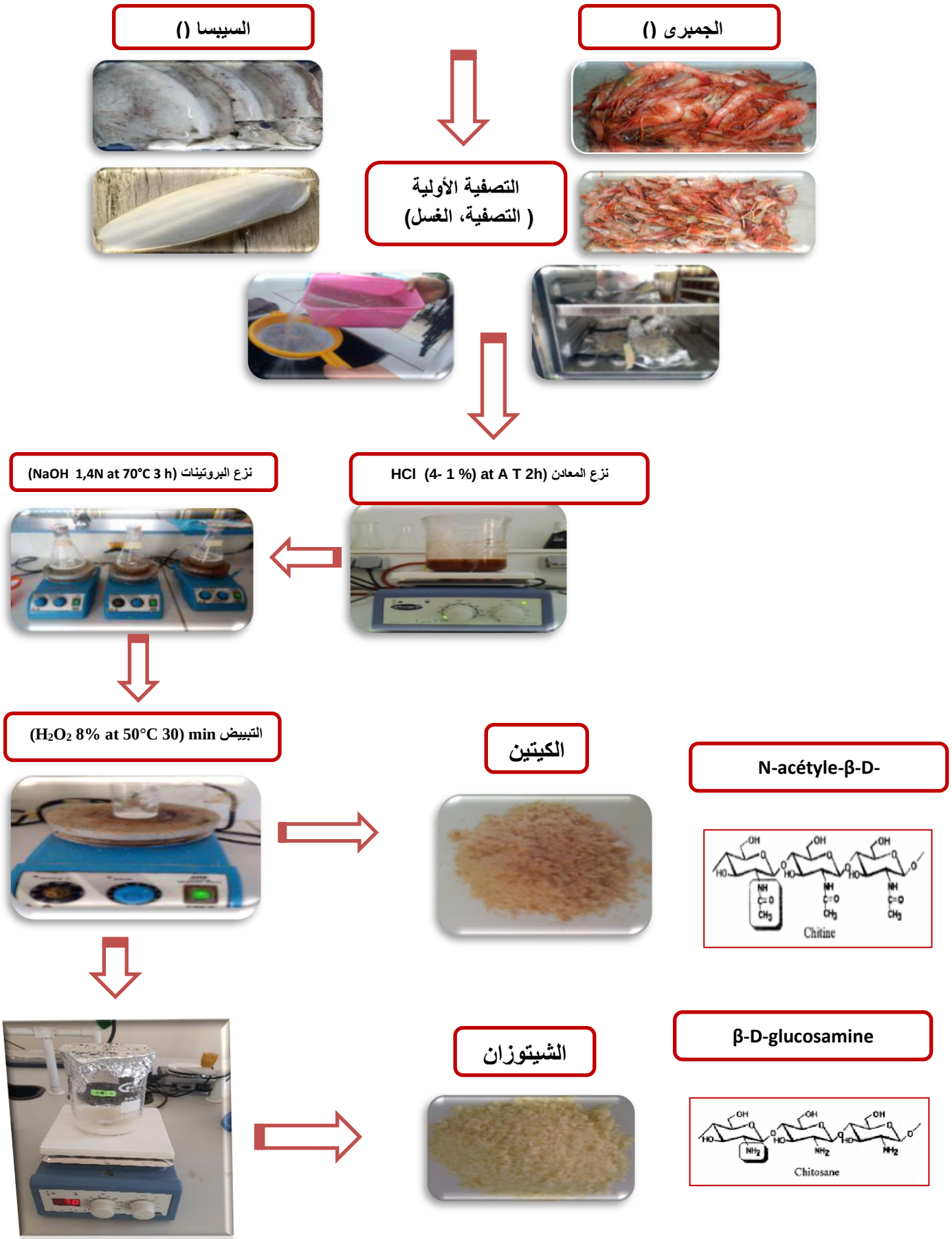
ج. نزع الملونات (التبييض) (**Decolourisation**) :

هذه خطوة اختيارية من اجل التطبيقات الصناعية، تكون بنزع الاصباغ العضوية بمعالجة بسيطة في محلول H_2O_2 (8%)، تخضع العينة للتقليب المستمر لمدة30min عند 50°C.

د. نزع الأستيل (**Deacetylation**):

نتيجة الخطوات السابقة، مادة غير قابل للذوبان في الأحماض منخفضة التراكيز، ويسمى الكيتين، وهو عبارة عن بوليمر خطي عشوائي من Glucosamine. لتحويله إلى الشيتوزان نضع في محلول مائي 100ml من NaOH (12,5N) ، ثم نستمر في التقليب لمدة 3 ساعات عند 120°C. بعد ذلك، يرشح وسط التفاعل وتغسل المواد الصلبة بالماء المقطر حتى تصبح الوسط متعادلاً.

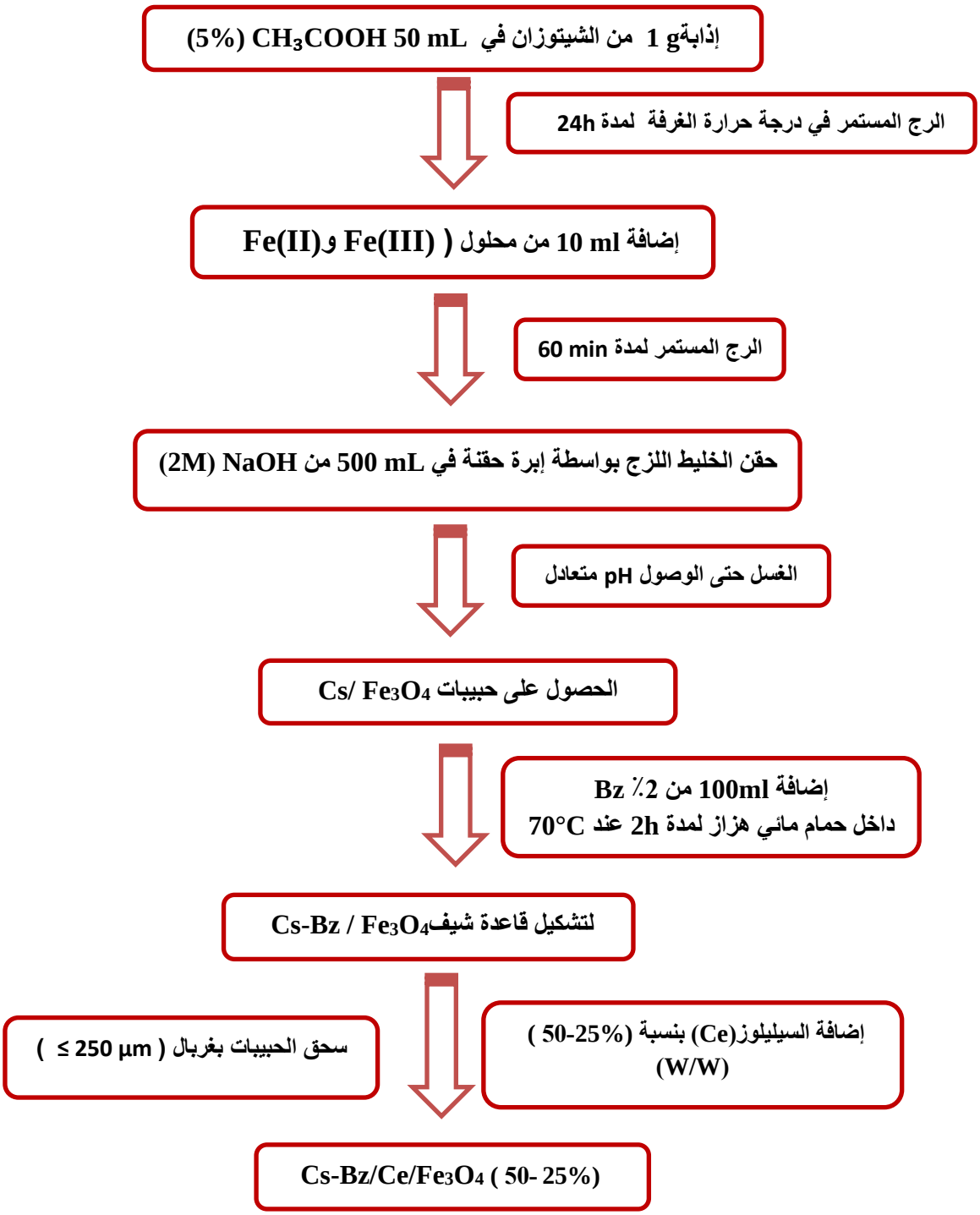
يمكن تلخيص هذه الخطوات في البروتوكول التجريبي في الشكل (III-4) :



الشكل (III–4): بروتكول تجريبي يصف مراحل استخلاص الشيتوزان

III-2- تحضير المادة المازة ($Cs-Bz/Cell/Fe_3O_4$)

تم تحضير المادة المازة ($Cs-Bz/Cell/Fe_3O_4$) اعتمادا على الدراسة المنجزة في بحث[2] و ذلك تبعا للخطوات الموضحة في الشكل (III-5):



الشكل (III-5): الخطوات المتبعة لتحضير $Cs-Bz/Cell/Fe_3O_4$

III–3– دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة

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

III–3–1– مردود الاستخلاص (Yield)

تم تحديد مردود كل العمليات في هذا العمل باستعمال العلاقة التالية حيث (m_i) هي الكتلة الأولية للعينة و (m_f) كتلة العينة بعد المعالجة.

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} * 100 \qquad \text{1–III}$$

III–3–2– دراسة ذوبانية الشيتوزان

لدراسة ذوبانية الشيتوزان، تم وضع 0,2 g من المادة المستخلصة، بما في ذلك محلول 20 مل (1 مل من حمض الأسيتيك + 19 مل من الماء) مع التحريك عند 750 دورة في الدقيقة لمدة ساعتين، في نهاية التفاعل يتم فحص ما إذا تم إذابة المادة المستخلصة أم لا[3].

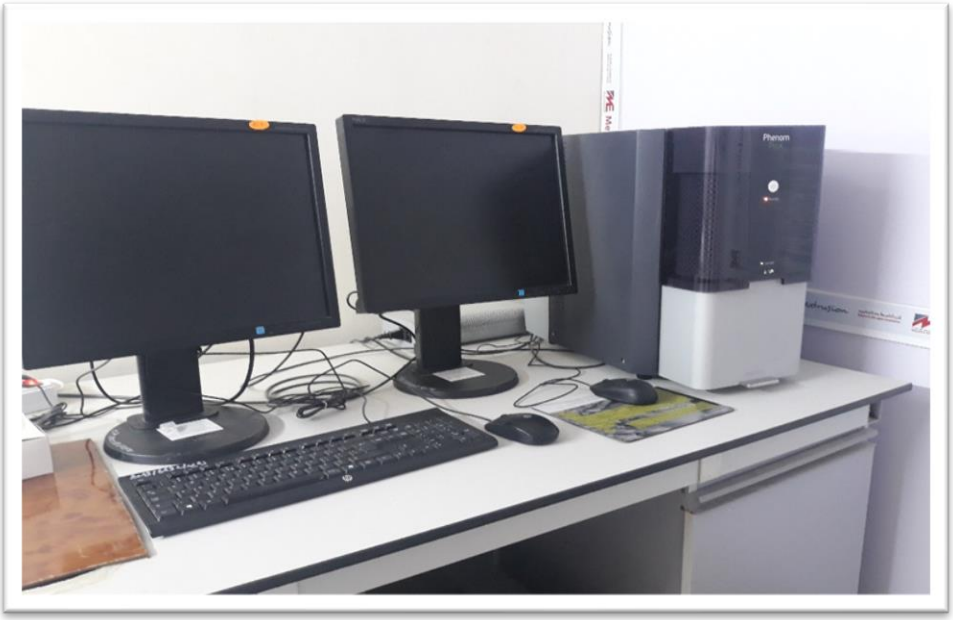
III–3–3– طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FT – IR) بجهاز **Agilent Technologies Cary 630 FTRI** ضمن نطاق طول موجي يقدر بـ ($4000 - 400\ cm^{-1}$) و ذلك من اجل فحص العينات المستخدمة في هذه الدراسة قبل و بعد الامتزاز لتحديد التغيرات الكيميائية التي طرأت عليها بكشف المجموعة الوظيفية في كل منها .

الشكل(III–6): صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

III –4–3– المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

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



الشكل(III–7): المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

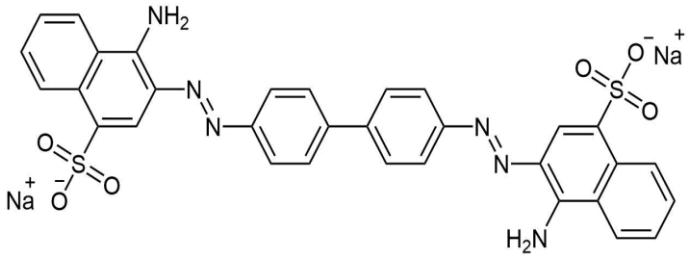
III–4– خطوات تطبيق تقنية الامتزاز

III–4–1– اختيار الصبغة :

تم اختيار الصبغة الأنيونية أحمر الكونغو (CR) وفقا للخصائص التالية **الجدول (III–2)**:

الجدول (III–2): الخصائص الفيزيوكميائية لصبغة أحمر الكونغو **[4]**

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

الاسم الشائع	Congo Red
نوع	صبغة أزو (أيونية)
بنيته الجزيئية	
الصيغة الاجمالية	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
الكتلة المولية	M= 6 96,66 g / mol
الكثافة	0,995 g .cm^{-3}عند25°C
اللون	أزرق عند (pH=3) وأحمر عند (pH=5)
الطول الموجي الأعظمي (λmax)	498nm

III-4-2- تحضير المحلول القياسي لـأحمر الكونغو

يتم في هذه التجربة تحضير محلول أحمر الكونغو بتركيز500 ppm وتحديد المنحنى القياسي.

أ-الأدوات والأجهزة المستعملة

- صبغة أحمر الكونغو (CR)
- ماء مقطر.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الأشعة فوق البنفسجية -المرئية UV-Vis.
- حوجلة عيارية 250 ml.
- بيشر.
- ميزان حساس.

ب- طريقة تحضير المحلول :

تم وزن 250 mg من صبغة أحمر الكونغو(CR) ، يضاف لها حجم 500ml ماء مقطر مع رجه لمدة 5-10min للتأكد من ذوبان الصبغة. نقوم بتحضير محاليل معلومة التركيز تتراوح ما بين (0.4-20ppm) انطلاقا 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).

الشكل(III-8): صورة لمسحوق صبغة أحمر الكونغو

III-4-3- تحديد المنحنى المعايرة

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية احادي الشعاع من النوع (SECOMAN PRIM) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي (λ_{max}=498nm) وتغيير التركيز الابتدائي ، نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

III-4-4- 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 [5]

$$A=(I/I_0)=\varepsilon . L . C \qquad \text{-2-III}$$

حيث:

A: الامتصاصية.

I:شدة الحزمة الضوئية الصادرة

I_0:شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساقط

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

L : سمك الخلية المرجعية

C :تركيز المحلول(mol/l).

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

III–5– الامتزاز بطريقة الدفعات

تم امتزاز صبغة (CR) من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث استعملت نسب تحميل (m/m) (% 50- 25 -0) من (Cs/Ce) $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$ لكل (50ml) 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 (1500rpm) لمدة دقيقتين وبعدها تم قياس امتصاصية الراشح باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية عند الطول الموجي الأعظمي ($\boldsymbol{\lambda_{max}}$) ومنه حساب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع الى منحنى المعايرة.

III–6– 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 (0,2 g -0,04) ، C:درجة الحموضة (pH: 4-10) ، D: درجة الحرارة (30- 60 °C) ، E: الوقت (10-120 min). تم تحسينها باستخدام تصميم Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة Response Surface Methodology (RSM).

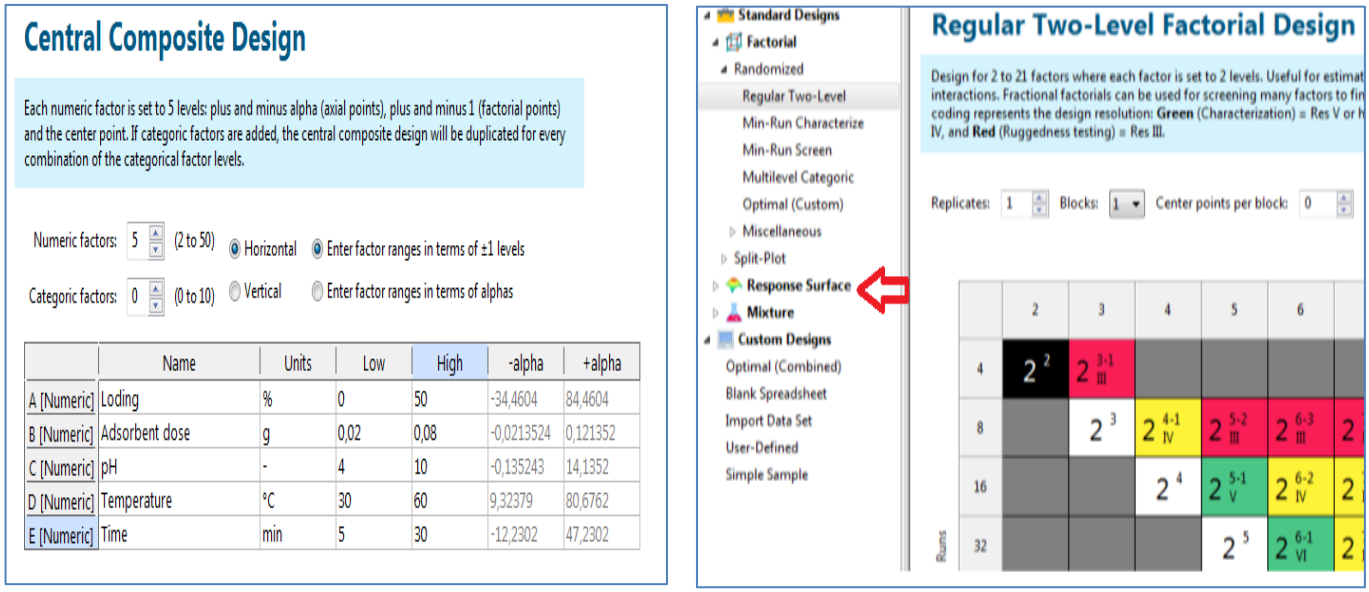
$$Y = \beta_0 + \sum \boldsymbol{\beta_i x_i} + \sum \boldsymbol{\beta_{ii} x_i^2} + \sum\sum \boldsymbol{\beta_{ij} x_i x_j} \qquad \textbf{3–III}$$

حيث تمثل Y هي الاستجابة المتوقعة لإزالة صبغة (CR%) ؛ $\boldsymbol{x_i}$ و $\boldsymbol{x_j}$ المتغيرات المستقلة المشفرة

β_0 وهو ثابت ، و β_i و β_{ii} وهي المعاملات الخطية والتربيعية للمتغيرات المستقلة ، على التوالي. وفقًا لـ BBD ، تم تنفيذ 46 تجربة بثلاثة مستويات وخمسة معاملات على إزالة صبغة CR باستخدام $Cs-Bz/Ce/Fe_3O_4$.

الجدول (III–3): 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	0.12	0.2
C	pH	4	7	10
D	Temperature (°C)	30	45	60
E	Time (min)	10	65	120



الشكل (III–10): صور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة(RSM)

III–7– تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة

لإيجاد قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازه بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع إلى منحني المعايرة حسب المعادلات الآتية:

$$\text{Adsorption\%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{4–III}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad \textbf{5–III}$$

$\mathbf{q_e}$:السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

$\mathbf{C_i}$: التركيز الابتدائي لصبغة C.V بوحدات (mg/L)

$\mathbf{C_e}$: التركيز النهائي لصبغة C.V بوحدات(mg/L)

$\mathbf{V_{sol}}$:حجم محلول الصبغة (L).

$\mathbf{m}$: كتلة المادة المازة (g).

III–8–تعيين ايزوتارم الامتزاز:

لتفسير ظاهرة امتزاز (CR) على العينة الدراسة، غالبا ما يستخدم ايزوتارم الامتزاز باعتباره عاملًا مهمًا 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 Langmuir، Temkin وFreundlich التي تحتوي على بعض العوامل الثابتة التي تصف خصائص السطح وتقارب الممتزات وتسمح لها بحساب أقصى سعة للامتزاز [6]

نموذج Freundlich هو نموذج تجريبي يأخذ في الاعتبار طاقات الامتصاصية غير المتجانسة على السطح الممتز، والمعادلة الخطية المعبر عنها على النحو التالي [7]

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad \textbf{6–III}$$

وعند رسم $\ln q_e$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم له ميل $\frac{1}{n}$ الذي يكون مقياسا لشدة الإمتزاز أما تقاطع $\ln k_f$ فيعتبر مقياسا لسعة الامتزاز.

نموذج Langmuir هو المعادلة الأكثر استخدامًا، والذي يكتب الشكل الخطي على النحو التالي [8, 9] :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{max} \times k_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \qquad \textbf{7–III}$$

حيث k_L ثابت Langmuir و q_{max} تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها برسم $\frac{Ce}{qe}$ مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله: $\frac{1}{q_{max}}$ وتقاطعه مع محور التراتيب: $\frac{1}{q_{max} \times k_L}$

يفترض نموذج Temkin أن حرارة الامتصاص لجميع الجزيئات تتناقص خطيًا مع زيادة تغطية السطح الممتز، يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية [10]:

$$q_e = \frac{RT}{b} ln\, k_T + \frac{RT}{b} ln\, C_e \qquad \textbf{8–III}$$

حيث K_T ثابت رابط التوازن (mol/l) و R : ثابت الغازات المثالية (8,31J/mol.K) و T درجة الحرارة (K) ويمكن الحصول على K_T برسم q_e مقابل lnC_e نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{RT}{b_T}$ و تقاطعه مع محور التراتيب $\frac{RT \ln K_T}{b}$.

أما بالنسبة لنموذج Dubinin–Radushkevich (D–R) يفترض آليتين محتملين (الفيزيائي أو الكيميائي) لعملية الامتزاز [55] يمكن وصف نموذج D–R بالمعادلة الخطية [10]:

$$ln\, q_e = ln\, q_{mDR}(-\beta\varepsilon^2) \qquad \textbf{9–III}$$

حيث $q_{m.D-R}$ أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة و β: ثابت متعلق بالطاقة الامتزاز(E) و ε : معامل بولاني و يعطى بالعبارة: $\varepsilon = RTLn(\frac{1}{C_e})$، يمكن الحصول على الثوابت برسم $ln\, q_e$ مقابل ε^2.

III –9 – دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية

تمت استخدام الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك التغيير في الطاقة الحرة $\Delta G°$ (kJ/mol)، الأنتالبي $\Delta H°$ (kJ/mol) والانتروبي $\Delta S°$ (kJ/mol.K) لفهم طبيعة امتزاز صبغة (CR) على Cs-Bz/Cell-25/Fe_3O_4، وأجريت الدراسة بتأثير درجات الحرارة تراوحت ما بين(**30–60 °C**) باستعمال حمام مائي هزاز ، ثُمَّ حسب التركيز المتبقي وكمية المادة الممتزة.

استخدمت هذه النتائج استنادا للتطبيق معادلة «Vant Hoff equation»، حيث يتم تعيين قيمة كمية الحرارة (الانتالبي) المصاحبة للامتزاز ($\Delta H°$) برسم $(\text{Ln } k_d)=f(\frac{1}{T})$ [12 ,11]

$$K_d = \left(\frac{(Ci - Ct)}{Ct}\right) * \frac{V}{m}\left[\frac{l}{g}\right] \qquad \textbf{10–III}$$

$$lnK_d = -\left(\frac{\Delta H°}{RT}\right) + Con. \qquad \textbf{11–III}$$

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

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة ($\Delta G°$) فتم حسابها من المعادلة الاتية [13] :

$$\Delta G° = -RTlnK_d \qquad \textbf{12–III}$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي ($\Delta S°$)من خلال تطبيق المعادلة الاتية:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \textbf{13–III}$$

III –10– 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 لنموذج الحركي للرتبة الأولى [14] بالعبارة التالية:

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \qquad \textbf{14–III}$$

يتم التعبير الخطي لنموذج الحركي للرتبة الثانية [15] بالعبارة التالية:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \qquad \textbf{15–III}$$

حيث تمثل K_1: ثابت نموذج الرتبة الأولى.

K_2 : تمثل ثابت نموذج الرتبة الثانية.

t :الزمن.

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

مراجع الفصل الثالث:

[1] T. K. Varun *et al.*, "Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect," *Veterinary world,* vol. 10, no. 2, p. 170, 2017.

[2] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, and M .R. Khan, "Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe3O4 nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: modeling and mechanism study," *Sustainable Chemistry and Pharmacy,* vol. 20, p. 100379, 2021.

[3] M. Benhabiles, R .Salah, H. Lounici, N. Drouiche, M. Goosen, and N. Mameri, "Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste," *Food hydrocolloids,* vol. 29, no. 1, pp. 48-56, 2012.

[4] 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, no. 2-3, pp. 354-364, 2009.

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

[6] 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, no ,1 .pp. 23-31, 2006.

[7] 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, no. 1, pp. 1-33, 2002.

[8] 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, no. 2-3, pp. 195-201, 2004.

[9] 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, no. 1-3, pp. 151-157, 2005.

[10] 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, no. 4, pp. 492-501, 2005.

[11] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*. Butterworth, 2018.

[12] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 28, no. 2, pp. 624-637, 2020.

[13] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry*. Macmillan, 2001.

[14] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe," *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar,* vol. 24, pp. 1-39, 1898.

[15] Y.-S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical engineering journal,* vol. 70, no. 2, pp. 115-124, 1998.

[16] M. R. Yazdani, T. Tuutijärvi, A. Bhatnagar, and R. Vahala, "Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 214, pp. 149-156, 2016.

الفصل الرابع:

النتائج والمناقشة

تمهيد:

في هذا الفصل يتم تحديد الخصائص الفيزوكيميائية للموكب $Cs-Bz/Ce/Fe_3O_4$ قصد استغلالها في دراسة مدى إزالة الأصباغ من المحاليل المائيةوكذلك دراسة العوامل المؤثرة التي تحقق كمية امتواز أفضل ودراسة الحالة التيرموديناميكية والحركية وايزوتلرم الامتواز.

IV-1- تحليل نتائج تحضير الشيتوزان (Chitosan)

IV-1-1- نتائج الاستخلاص:

تمت معالجة أربع عينات مختلفةوكانت نتائج الاستخلاص كالتالي:

الجدول (IV-1): جدول يوضح نتائج استخلاص الشيتوزان

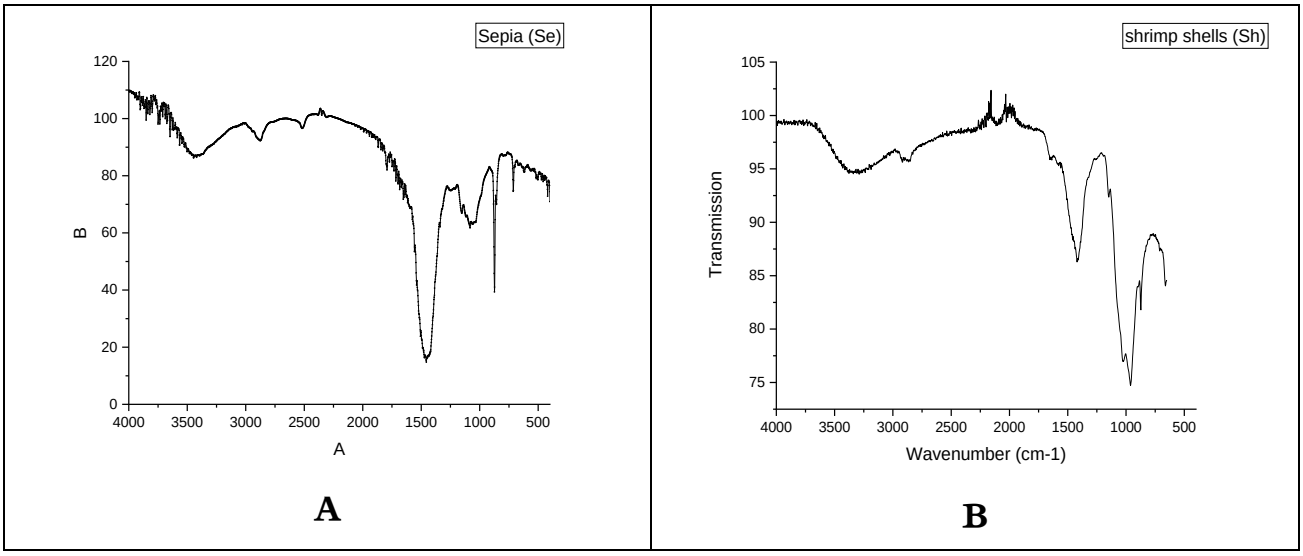
Sample	Demineralization	Wast (g)	Chitin (R%)	Chitosan (R%)
shrimp shells (Sh)	Sh_(4%, HCl)	4	24,25	17,5
	Sh_(1%, HCl)	4	44	37,5
Sepia (Se)	Se_(4%, HCl)	4	36,7	24
	Se_(1%, HCl)	4	**67,07**	**51,68**

لاحظنا وجود اختلاف في نتائج الاستخلاص (جدولIV -1) وذلك في العلاقة بين تركيز HCl المستخدم في مرحلة نزع المعادن Demineralisation و الكتلة النهائية للشيتوزان المستخلص. حيث أعطت عينة Sepia المعالجة بتركيز حامض الهيدوكلوريك **1**% أعلى مردود من بين جميع العينات.

فكلما كان تركيز الحمض كبيرا كان امتصاصه على طبقة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) أكثر وله إمكانية أكبر لإذابة المعادن مما يؤدي لتناقص الكتلة النهائية.

IV-1-2 دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمركبات المستخلصة

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



الشكل(IV-1): طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للعينتين Sh وSe

نلاحظ من خلال الطيفين السابقين ما يلي:

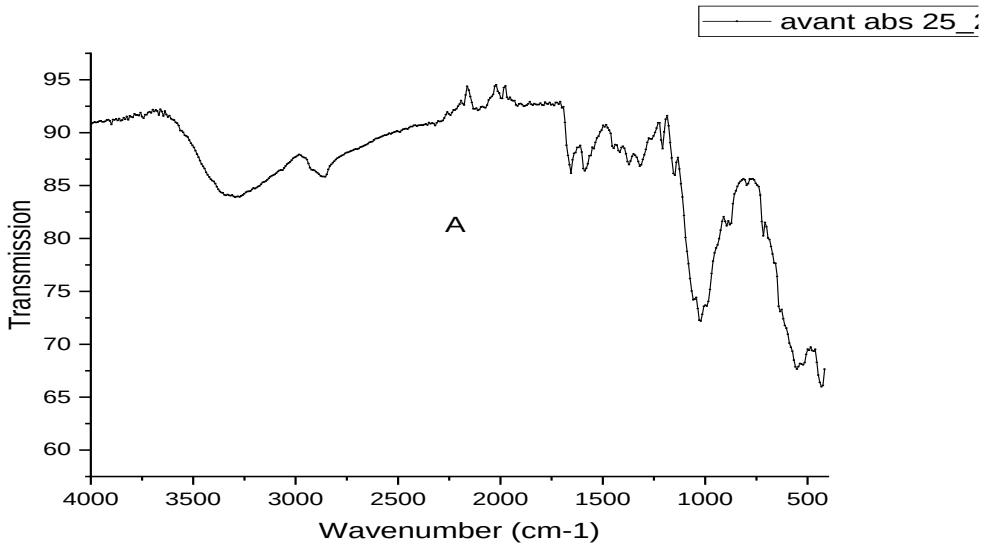
- عصابة الامتصاص عند $1027\ cm^{-1}$ في الطيف هي إشارة مميزة للرابطة الجلوكوزيدية β(1—4) .
- إشارة عريضة عند حوالي $3200\text{-}3550\ cm^{-1}$ تفسر وجود المجموعة OH الكحولية الاليفاتية الخاصة بكل من الحلقة السداسية الجلوكوزيدية للشيتوزان حيث لا تلاحظ راسي الإشارة الخاصة بالأمين NH2 بشكل واضح لأنها تحجب بالإشارة العريضة لـ OH واللتان تقعان في نفس مجال الامتصاص.
- أما ما يميز الطيف (A) عن الطيف (B) فهو حدة الإشارة عند $1560\ cm^{-1}$ إذ أنها شديدة بالنسبة للمركب (A) أو " Sepia " وأقل حدة في طيف المركب (B) وتعبر عصابات الامتصاص عند هذا المجال عن تشوه N-H وتمدد C-H المعبر عن رابطة الأميد الثانوي إذ يمكن التعرف جيدا على هذه العصابات أو القمم في حالة الكيتين لأنه أكثر أستلة من الشيتوزان[1, 2].

وهو ما يمكن تفسيره بأن درجة نزع الأسيتيل في الحالة (B) أكبر منه في الحالة (A).

IV-2- خصائص $Cs-Bz/Ce/Fe_3O_4$:

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

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

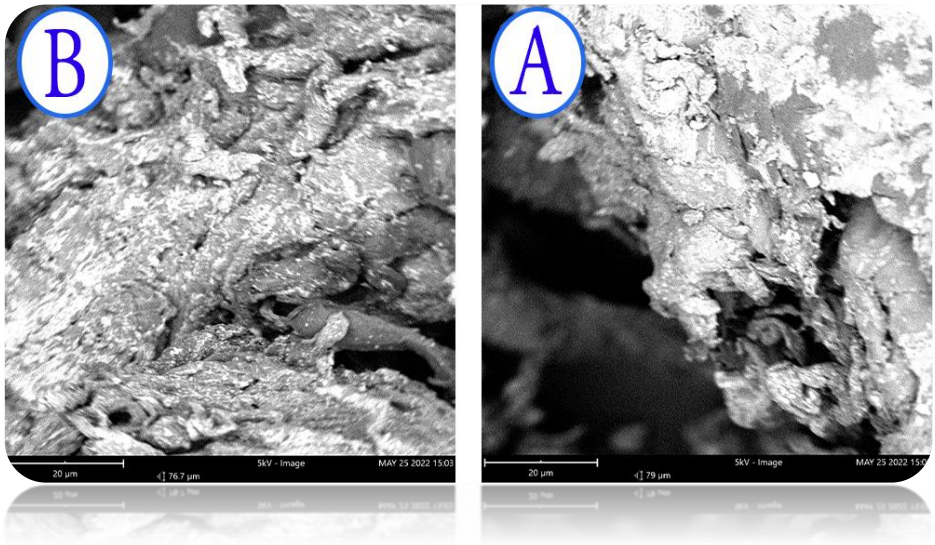


الشكل(IV-2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $Cs-Bz/Ce/Fe_3O_4$

نلاحظ في هذا الطيف عدة إشارات أبرزها:

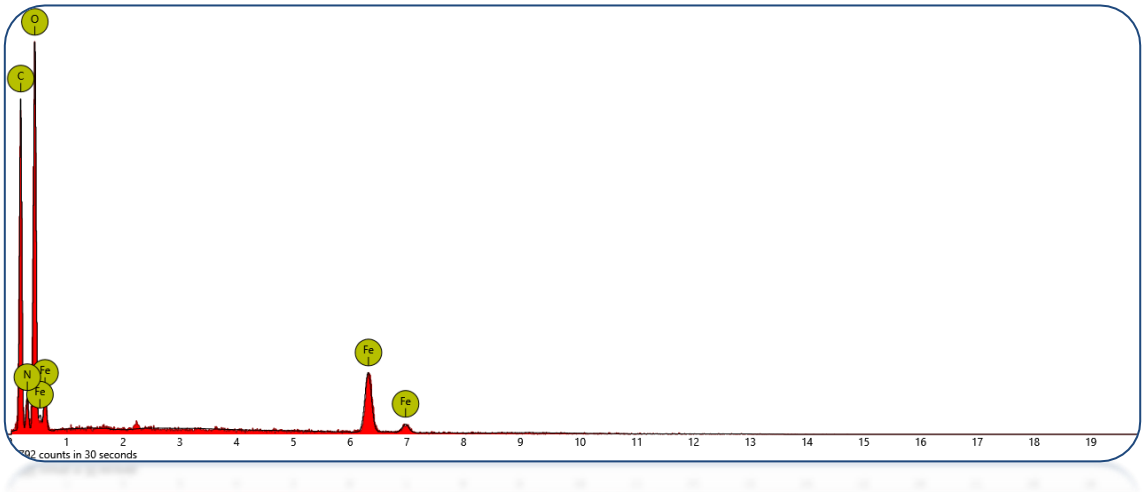
- ✓ إشارة عريضة عند حوالي $3370-3220\ cm^{-1}$ تفسر وجود المجموعة OH الكحولية الاليفاتية الخاصة بكل من الحلقة السداسية الجلوكوزيدية لكل من الشيتوزان و السيليلوز حيث لا تلاحظ راسي الإشارة الخاصة بالأمين NH2 بشكل واضح لأنها تحجب بالإشارة العريضة لل OH. اللتان تقعان في نفس مجال الامتصاص.
- ✓ نلاحظ إشارة ضيقة وشديدة عند $476\ cm^{-1}$ تدل على وجود الرابطة Fe-O التي تعزى لوجود المركب المغناطيسي Fe_3O_4.
- ✓ عصابة الامتصاص عند $1027cm^{-1}$ في الطيف هي إشارة مميزة للرابطة الجلوكوزيدية $\beta(1—4)$.

IV-2-2- التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDS)



الشكل (IV-3): (**A**) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للمركب $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$ قبل الامتزاز و(**B**) لمركب بعد امتزاز صبغة أحمر الكونغو

تظهر الصورة (**A**) في الشكل السابق مجموعات من أحجام وأبعاد مختلفة مع حواف غير منتظمة ووجود فراغات بين جزيئات لمركب $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$، أما بالنسبة للصورة (**B**) نلاحظ عدم ظهور الفراغات بين الجزيئات وهذا دليل على امتزاز صبغة أحمر الكونغو.



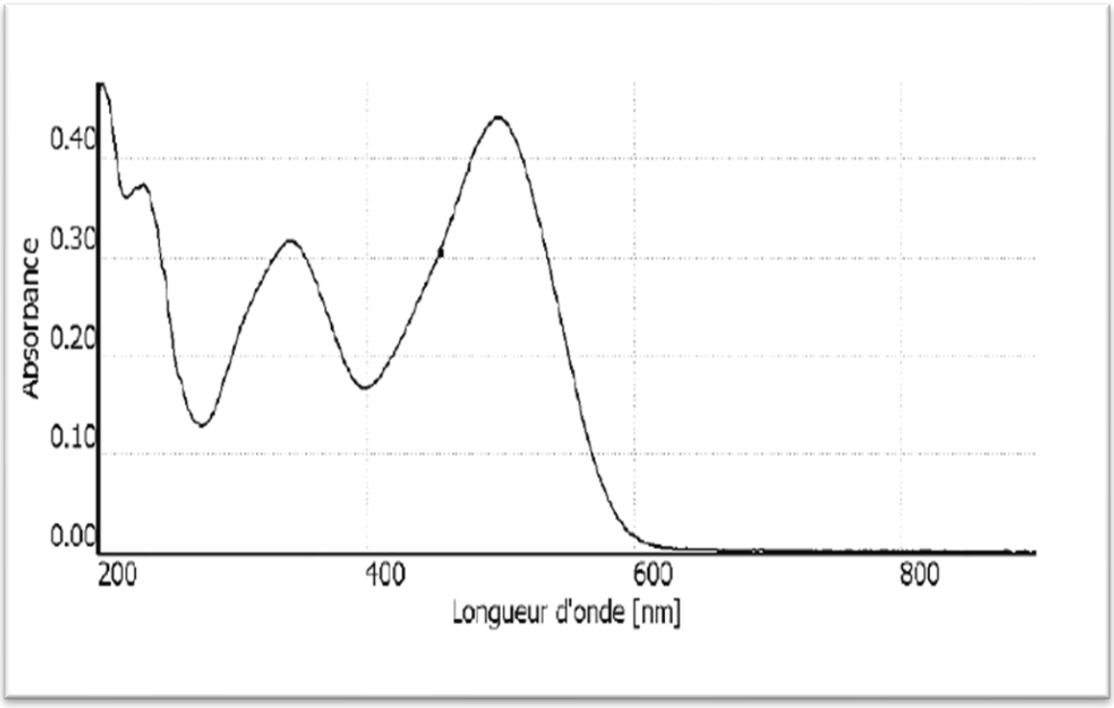
الشكل (IV-4): رسم طيف EDS للمركب $Cs\text{-}Bz/Cell/Fe_3O_4$

الجدول (**IV–2**): نسب العناصر الكيميائية للعينة بواسطة EDS.

رمز العنصر	O	C	Fe	N
النسبة المئوية (%)	39,18	44,34	5,38	11,09

IV–3– المعالجة

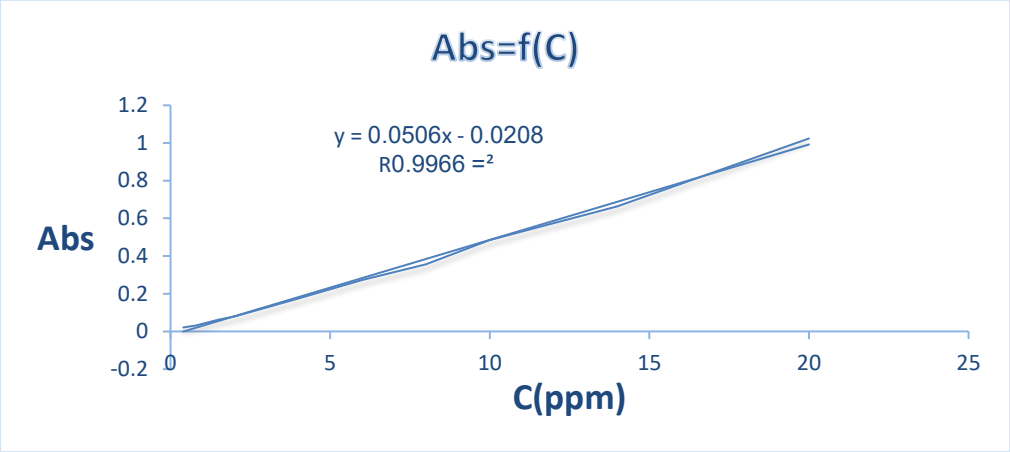
IV–3–1– تحديد الطول الموجي الأعظمي والمنحنى القياسي لصبغة CR:



الشكل (IV–5): منحنى طيف الامتصاص لصبغة أحمر الكونغو

عند تحديد امتصاص CR بدلالة طول الموجة، لوحظت ذروتها في حدود 498 nm كما في الشكل أعلاه. لذلك اخترنا الحد الأقصى لطول موجة الامتصاص498 nm.

IV-3-2- منحنى الشاهد لصبغة أحمر الكونغو



الشكل (**IV-6**): منحنى الشاهد لصبغة CR

IV-3-3- نمذجة استجابة السطح (**RSM**)

في الدراسة الحالية تم اعتبار خمس متغيرات مستقلة وهي: التحميل، كمية المادة المازة، الدالة الحامضية، درجة الحرارة وزمن الاتصال مع التشفير التالي: A، B، C، D، E على الترتيب.

نلخص في الجدول (**IV-3**) المتغيرات الفعلية والمشفرة بالإضافة الى المستويات المشفرة والفعلية.

الجدول(**IV-3**): اسناد المستويات للعوامل بواسطة تصميم Box-Behnken

Codes	Variables	Level 1(-1)	Level 2 (0)	Level 3 (+1)
A	Loading (%)	0	25	50
B	Adsorbent dose(g)	0.04	0.12	0.2
C	pH	4	7	10
D	Temperature (°C)	30	45	60
E	Time (min)	10	65	120

تم تقييم التأثيرات الفردية والتفاعلية لمتغيرات الإدخال مثل التحميل (A) وجرعة الممتزات (B) ودرجة الحموضة (C) ودرجة الحرارة (D) ووقت الاتصال (E) على كفاءة إزالة الصبغة CR بواسطة BBD-RSM. تم تحليل البيانات التجريبية لإزالة صبغة CR إحصائيًا بواسطة ANOVA (الجدول (**IV-4**)). كانت القيمة F والقيمة p لنموذج BBD 17.05 و 0.0001> ، على التوالي، مما يشير إلى ملاءمة نموذج BBD لتمثيل إزالة صبغة CR [3] .

لذلك، اعتبرت شروط نموذج BBD مقبولة لقيم P الأقل من 0.05 المعبر عنها . A ، B، C ، D ، E ، AC ، AE ، A^2 ، C^2 و E^2 ذات دلالة إحصائية عند إزالة صبغة CR. ومع ذلك، تم تجاهل الشروط الأخرى لنموذج BBD بقيمة p الأكبر من 0.05 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 (**1–IV**).

$$\textbf{CR removal (\%)} = + 98{,}17 + 24{,}89\,A + 14{,}08\,B + 12{,}31\,D + 7{,}77\,E - 13{,}34\,BD - 9{,}75\,BE - 10{,}64\,DE - 31{,}89\,A^2 - 8{,}80\,B^2 - 8{,}11\,D^2 \qquad (\textbf{1–IV})$$

الجدول (4–IV): تحليل التباين (ANOVA)

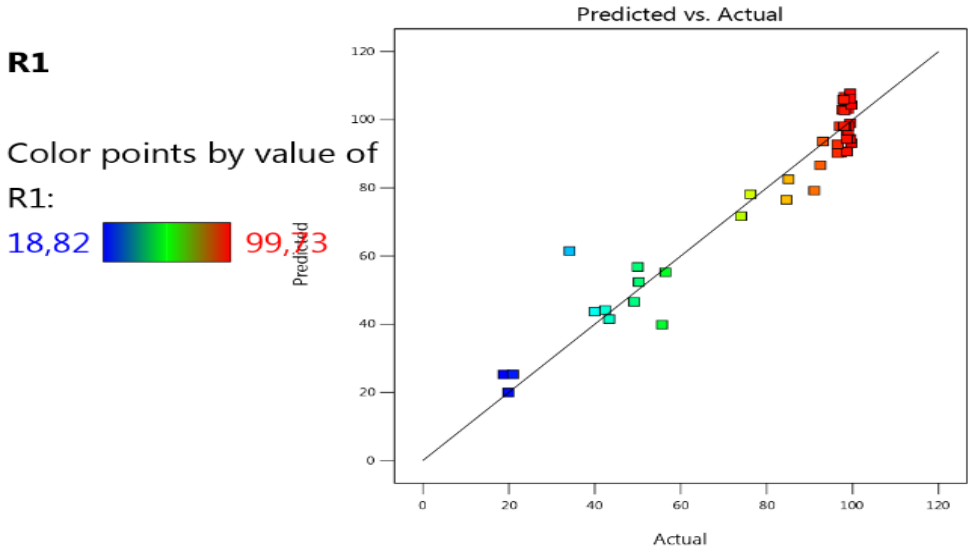
المصدر	قيمة -p	قيمة -F	مربع	درجة الحرية	مجموع المربعات	
النموذج	< 0.0001	17,05	1436,14	20	28722,85	**مقبول**
A- التحميل	< 0.0001	117,66	9913,69	1	9913,69	
B- الكتلة	< 0.0001	37,65	3172,51	1	3172,51	
C- pH	0,9315	0,0075	0,6360	1	0,6360	
D- درجة الحرارة	< 0.0001	28,78	2424,58	1	2424,58	
F- الزمن	0,0024	11,45	965,03	1	965,03	
AB	0,1517	2,19	184,28	1	184,28	
AC	0,9287	0,0082	0,6889	1	0,6889	
AD	0,8347	0,0444	3,74	1	3,74	
AE	0,2197	1,58	133,52	1	133,52	
BC	0,7376	0,1148	9,67	1	9,67	
BD	0,0075	8,45	712,09	1	712,09	
BE	0,0438	4,51	379,86	1	379,86	
CD	0,6656	0,1913	16,12	1	16,12	
CE	0,9888	0,0002	0,0169	1	0,0169	
DE	0,0289	5,37	452,63	1	452,63	
A^2	< 0.0001	105,21	8864,73	1	8864,73	
B^2	0,0091	7,99	672,77	1	672,77	
C^2	0,4096	0,7034	59,26	1	59,26	
D^2	0,0154	6,77	570,24	1	570,24	
E^2	0,4295	0,6448	54,33	1	54,33	
متبقية			84,25	25	2106,35	
خطأ في النموذج	< 0.0001	252,71	105,21	20	2104,27	**مقبول**
الخطأ الناتج عن المجرب			0,4163	5	2,08	
التصحيح العام				45	30829,21	

علاوة على ذلك، كان معامل الإرتباط (correlation coefficient) (R^2= 0.93) وهو قريب جدا من 1 مما يشير إلى الارتباط العالي بين الكميات التجريبية والمتوقعة من صبغة CR التي تمت إزالتها. من جهة أخرى، قيمة R^2 للنتائج التنبؤ بها (R^2= 0.7269) تتوافق مع قيمة R^2 المعدلة (R^2= 0.8770) حيث أن الفرق بينهما أقل من 0.2 تشير الى مدى قوة النموذج الرياضي في تنبؤه بالنتائج (الجدول (**5–IV**)). كما تم قياس الدقة المناسبة (14,1545) حيث تكون قيمة مقبولة لما تتجاوز القيمة 4 ، مما يبين أنها إشارة جيدة للتصميم (النموذج) .

الجدول(5–IV): التناسب الاحصائي

انحراف معياري	**9,18**	**R^2**	**0,9317**
متوسط	81,19	**R^2 مُعدلة**	0,8770
		R^2 مُتنبأه	0,7269
		الدقة المناسبة	14,1545

كما يمكن 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. العلاقة بين قيم إزالة الصبغة CR التجريبية والمتوقعة معروضة في الشكل (7–IV) . حيث يظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر التطابق الكبير بين القيم التجريبية والمتنبأ بها، حيث تكون القيم التجريبية والمتوقعة قريبة من بعضها البعض وتتبع القيم خطًا مستقيمًا[4].

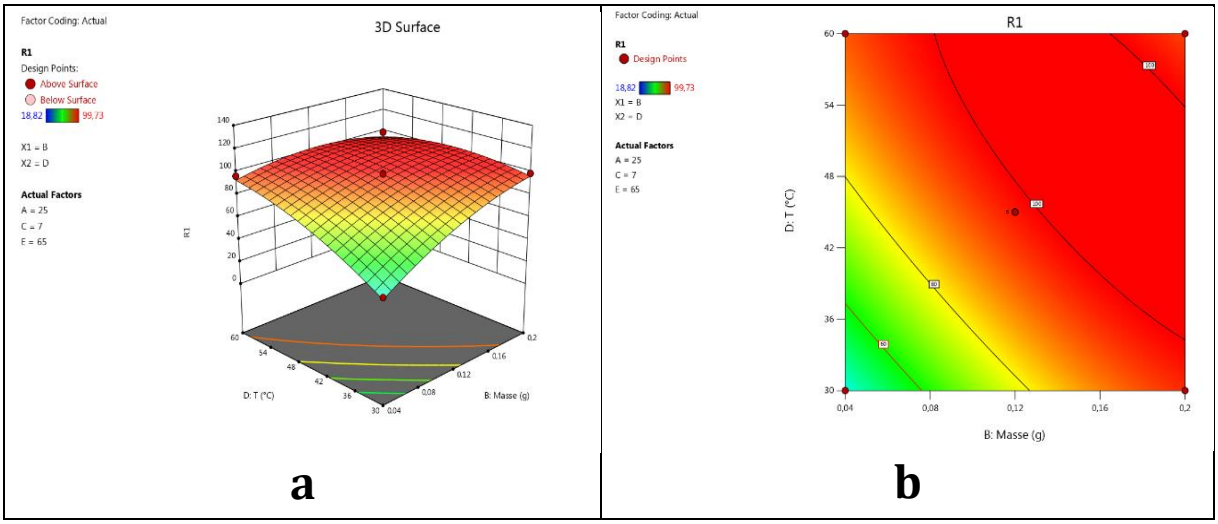


الشكل (7–IV): العلاقة بين قيم إزالة الصبغة CR التجريبية والمتوقعة

IV-3-4- دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة أحمر الكونغو

a. دراسة تأثير جرعة الممتزات ودرجة الحرارة

تمت دراسة التفاعل بين جرعة الممتزات (B) ودرجة الحرارة (D) على إزالة صبغة CR ذات دلالة إحصائية (قيمة p = 0,0075)، كما تم الحصول عليها من خلال الاختبار الذي تم إجراؤه مع العوامل الأخرى (التحميل 25%، pH=7 ، والوقت 65 min) كثوابت . يظهر الشكل (a-8-IV) والشكل (b-8-IV) على التوالي مخططات سطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد لتأثير التفاعل لجرعة الممتزات ودرجة الحرارة على إزالة صبغة CR.



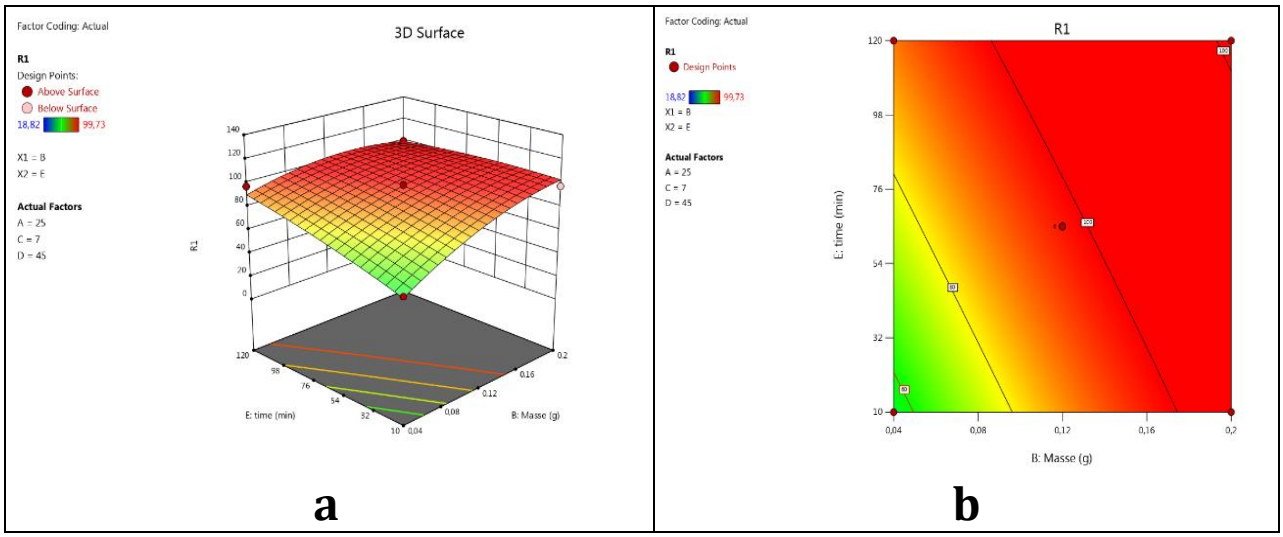
الشكل(IV-8): التأثير المتبادل بين المعاملات B و D ونسبة الازالة.

نلاحظ أن تأثير المتغيرين على نسبة الازالة يزداد خطيا بازدياد جرعة الممتزات ودرجة الحرارة، حيث تتغير قيمة الازالة في المجال المدروس من 43.37% الى 98.65%.

b. دراسة تأثير جرعة الممتزات وزمن الاتصال

كان تأثير التفاعل بين جرعة الممتزات (B) وزمن الاتصال (E) على إزالة صبغة CR ذات دلالة إحصائية (قيمة p = 0,0438)، كما تم الحصول عليها من خلال الاختبار الذي تم إجراؤه مع المعلمات الأخرى (التحميل 25% ، pH=7 ،

ودرجة الحرارة 45°C) كثوابت . يظهر الشكل (IV-9-a) و الشكل (IV-9-b) على التوالي مخططات سطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد و ثنائي الأبعاد لتأثير التفاعل لجرعة الممتزات وزمن الاتصال على إزالة صبغة CR.

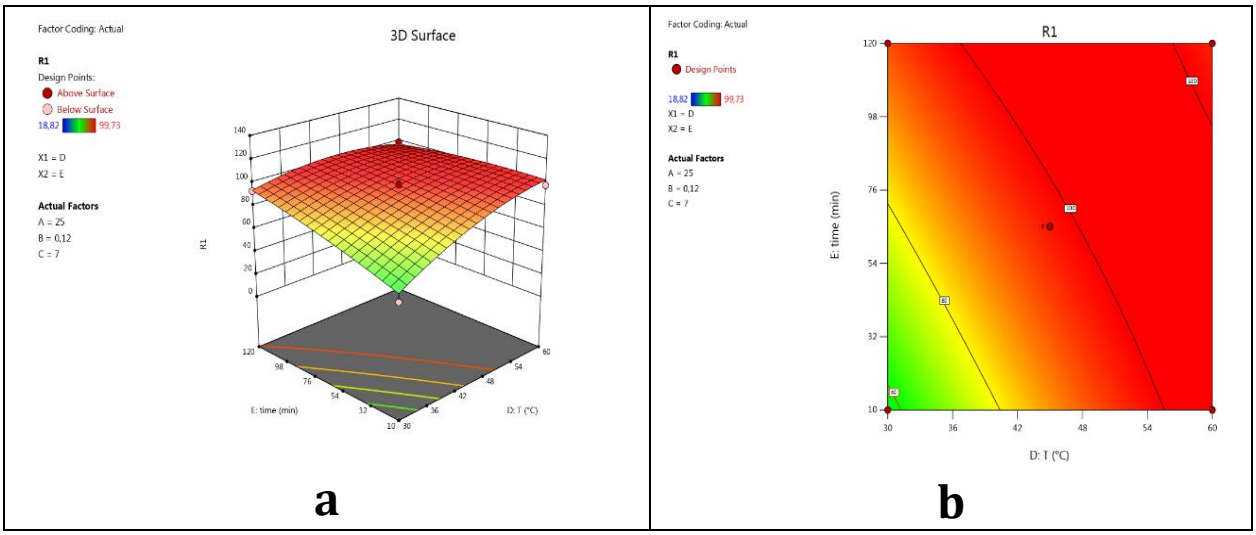


الشكل(IV-9): التأثير المتبادل بين المعاملات B وE ونسبة الازالة.

نلاحظ أن المعاملين يؤثران على نسبة الازالة بحيث تزداد هذه الأخيرة بزيادة كل من جرعة الممتزات وزمن الاتصال. إذ كانت نسبة الازالة تتراوح بين 56.45 و99.46%

c. دراسة تأثير درجة الحرارة وزمن الاتصال

تمت دراسة تأثير التفاعل بين كل من المعلمتين على إزالة صبغة CR. كان تأثير التفاعل بين درجة الحرارة (D) وزمن الاتصال (E) على إزالة صبغة CR ذات دلالة إحصائية (قيمة $p = 0,0289$)، كما تم الحصول عليها من خلال الاختبار الذي تم إجراؤه مع المعلمات الأخرى (التحميل 25%، جرعة الممتزات 0,12g ودرجة الحموضة 7) كثوابت. يظهر ا الشكل (IV-10-a) والشكل(IV-10-b) على التوالي مخططات سطح الاستجابة ثلاثية الأبعاد ثنائي الأبعاد لتأثير التفاعل لدرجة الحرارة وزمن الاتصال على إزالة صبغة CR.



الشكل(IV–10): التأثير المتبادل بين المعاملات D وE ونسبة الازالة.

نلاحظ أن للمتغيرين تأثير مباشر على نسبة الازالة اذ أن الزيادة في كل متغير تؤدي الى تحسين نسبة الازالة، حيث تتغير نسبة الازالة بين 50 و98.65 %

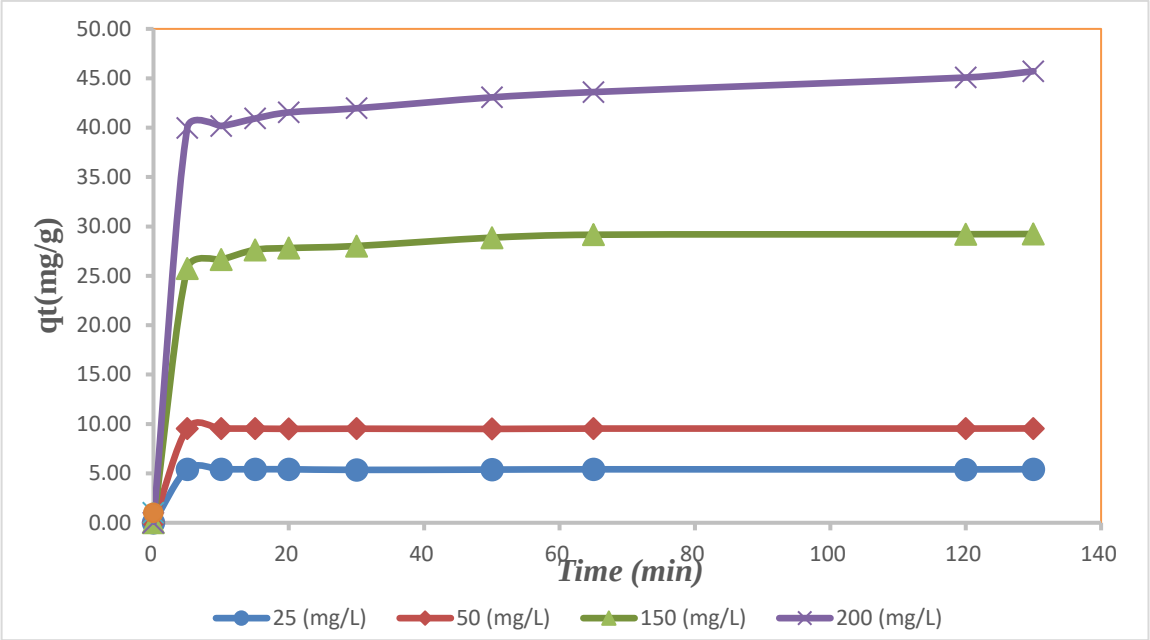
ويفسر التناسب الطردي للمتغيرات المدروسة مع نسبة الازالة كما يلي:

- جرعة الممتزات (B) تؤدي زيادة الجرعة الى زيادة مواقع الامتزاز النشطة ومنه زيادة نسبة الازالة.
- درجة الحرارة (D) بما أن الامتزاز تلقائي فإنه يزيد بزيادة درجة الحرارة.
- زمن الاتصال (E) يتيح زمن الاتصال الأكبر إمكانية لامتزاز نسبة أكبر من الصبغة.

وهذه النتائج تتوافق مع معطيات المعادلة الخاصة بإزالة صبغة أحمر الكونغو إذ نلاحظ أن معاملات المتغيرات (B-D-E) موجبة كما هو موضح في المعادلة (**IV–1**).

IV–3–5– دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال:

تمت دراسة تأثير تركيز صبغة أحمر الكونغو (CR) الابتدائية وزمن الاتصال على توازن الامتزاز، من خلال فحص قدرة الامتزاز مقابل الوقت عند عدة تراكيز أولية للصبغة 25، 50، 150 و 200 mg/l ، كما هو موضح في الشكل (IV-11) ، بينما العوامل المثلى الأخرى مثل جرعة الممتزات (0,2g) ، pH للمحلول (10) ودرجة الحرارة (65°C) ثابتةً.



الشكل (IV-11): منحنى يبين تأثير التركيز وزمن الاتصال على الكمية الممتزة

أظهرت النتائج أن امتصاص صبغة CR على سطح $Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4$ في 5 min الأولى كان مرتفعًا جدًا "كما هو موضح في الشكل (IV-5)"، مما يشير إلى مساحة سطح عالية و / أو مواقع امتصاص نشطة للمادة $Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4$، وقد لوحظ أن كمية سعة الإمتزاز لصبغة CR الممتصة على سطح $Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4$ ارتفعت من 5,41 إلى 40 mg/g وذلك مع زيادة تركيزات صبغة CR الابتدائية من 25 إلى 200mg/l. يمكن ارجاع هذا الى تدرج التركيز الأعلى والذي يوفر قوة دافعة أكبر لتحريك جزيئات صبغة CR نحو مواقع الامتزاز النشطة [3].

وللإشارة أنه كانت هناك حاجة إلى وقت تلامس أطول لتحقيق التوازن عند تركيز أعلى من صبغة CR، حيث كان هناك ميل لصبغة CR لتمرير أعمق داخل السطح الداخلي لـ $Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4$ وشغل مواقع امتزاز أكثر نشاطًا.

IV-3-6- نمذجة نتائج الامتزاز لصبغة CR بواسطة $Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4$

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.

تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا للنماذج المختلفة في الجدول التالي:

الجدول (IV-6): ايزوتارم امتزاز صبغة CR

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	q_{max} (mg/g)	90,09
	K_a (L/mg)	0,031
	R^2	0,97
Freundlich	K_f (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$	3,47
	n	0,72
	R^2	0,98
Temkin	K_T (L/mg)	0,73
	b_T (J/mol)	184,32
	R^2	0,97
D-R	$q_{max\ D\text{-}R}$ (mg/g)	39,43
	E (kJ /mol)	707,1
	R^2	0,97

وفقًا للجدول (IV-6) ، فإن امتزاز صبغة CR على $Cs-Bz / Ce-25 / Fe_3O_4$ يتبع نموذج لايزوتارم Freundlich، وهو أفضل من نماذج الايزوتارم Langmuir و Temkin نظرًا لارتفاع قيمة معامل الارتباط (R^2=0,997) مقارنة بالنماذج الأخرى .تشير هذه النتيجة إلى أن الامتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات[5].

من جهة أخرى وفقًا لـ [6] ، يمكن التعبير عن نوع الامتزاز من خلال حساب ثوابت ايزوتارم Freundlich ، حيث قيمة n(Coefficient adsorption) n=0,72 (n < 1) مما يوضح امتزاز صبغة CR على Cs-Bz/Ce-25/Fe_3O_4 هو امتزاز كيميائي في ظروف التشغيل المثلى للدراسة. بالإضافة إلى ذلك، من الممكن أن تصل قيمة n إلى 10 والتي تظهر شدة امتزاز عالية. على الرغم من أن قيمة n في هذه الدراسة هو 0,72 الذي يقع تحت شدة امتزاز منخفضة[7]. وكذا من خلال قيمة $E = 707,1\ kJ.mol^{-1}$ ($E>8\ kJ.mol^{-1}$) مما يؤكد أن آلية الامتزاز هو امتزاز كيميائي[8].

علاوة على ذلك، تم حساب q_{max} (adsorption capacity) قدرة الامتصاص القصوى بواسطة نموذج ايزوتارم Langmuir لتكون $q_{max} = 90,09\ mg/g$. وهكذا، تمت مقارنة (q_{max}) لصبغة CR على Cs-Bz/Cell-25/ Fe_3O_4 مع مواد ماصة أخرى تم الإبلاغ عنها في بعض المراجع لإزالة CR كما هو موضح في الجدول (IV-7). يوضح الجدول أن Cs-Bz/Cell-25/Fe_3O_4 هو مادة مركبة مغناطيسية واعدة لإزالة صبغة أنيونية (CR) من المحاليل المائية مع قدرة امتصاص مفضلة للغاية.

الجدول(IV-7): مقارنة q_{max} لصبغة CR بواسطة الممتزات المختلفة.

العينة	$q_{max}(mg/g)$	المراجع
الشيتوزان المغناطيسي النانوي (MCN)	1,82	**[9]**
طين الكاولنيت الأسترالي (Australian kaolin)	5,44	**[10]**
الشيتوزان	12,46	**[9]**
مخلفات الشاي (Tea Waste)	23,26	**[11]**
قشور الموز (Banana peel)	18,20	**[12]**
Cs-Bz / Ce-25 / Fe_3O_4	90,09	**الدراسة الحالية**

b. دراسة حركية الامتزاز:

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

الجدول (IV–8): حركية امتزاز صبغة CR.

Concentration (mg/L)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$q_{e\ cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e\ cal}$ (mg/g)	$k_2 *10^2$ (g/mg min)	R^2
25	4,94	0,18	0,02	0,35	4,94	167,4	**1**
50	9,13	0,29	0,023	0,99	9,09	46,53	**1**
150	28,40	20,59	0,013	0,96	31,36	0,345	**0,99**
250	33,1	25,12	0,043	0,978	35,84	0,255	**0,978**

تم حساب قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية لامتزاز صبغة CR على $Cs–Bz / Ce–25 / Fe_3O_4$ ، وتم تقديمها في الجدول(IV–8). حيث لوحظ أن نموذج الرتبة الثانية قدم لنا أفضل معامل ارتباط ($R^2 \geq 0.999$) مقارنة مع نموذج الرتبة الأولى. إضافة الى هذا نجد تقارب في كمية الامتزاز النظرية ($q_{e\ cal}$) والتجريبية ($q_{e\ exp}$) نموذج الرتبة الثانية مقارنة من نموذج الرتبة الأولى، تكشف هذه النتائج بوضوح أن امتزاز صبغة CR على $Cs–Bz / Ce–25 / Fe_3O_4$ قد تم وصفه جيدًا بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية ، مما يشير إلى الميل نحو عملية الامتصاص الكيميائي [5] [13].

c. الدراسة الترموديناميكية للامتزاز:

تحديد المعاملات الترموديناميكية مهم جدا إذ يعطينا معلومات تخص تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فالامتزاز يمكن أن يكون ماصًا، ناشرًا للحرارة أو لا حراريًا وهذا حسب طبيعة المادة الماز والممتز.

الجدول(IV–9): العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة CR عند درجات حرارة مختلفة

T (K)	Ln k_d	ΔG^o (kJ/mol)	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (kJ/mol K)
303,15	1,667	-3,52	-4,69	**-0,0038**
313,15	1,622	-3,51		
323,15	1,579	-3,51		
333,15	1,497	-3,38		
		-3,48		

من خلال الجدول (IV-9) ، أظهر امتزاز صبغة CR على Fe_3O_4 / Ce-25 / Cs-Bz قيمًا سالبة لـ $\Delta G°$ ، مما يشير إلى أنها عملية تلقائية (Spontaneous) حيث تشير القيم السلبية لـ $\Delta G°$ إلى أن المادة تتمتع بقدرة امتصاص عالية[14]. أن قيم $\Delta H°$ توضح إلى أن العملية باعثة للحرارة (process Exothermic) من خلال القيم سالبة $\Delta H°$[15]، وبالتالي فإن كمية امتزاز صبغة CR تقل بزيادة درجة الحرارة . أما القيم السالبة لـ $\Delta S°$ تشير الى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح المازة نتيجة الارتباط به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقا محددا[15].

مراجع الفصل الرابع:

[1] 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.

[2] R. M. Abdel-Rahman *et al.*, "Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity," *International journal of biological macromolecules,* vol. 80, pp. 107-120, 2015.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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/Fe3O4 nanocomposite and textile dye removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 9, no. 3, p. 105166, 2021.

[6] K. A. M. Said *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, no. 3.18, pp. 91-93, 2018.

[7] 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, no. 01, p. 1, 2015.

[8] M. Dubinin, "The equation of the characteristic curve of activated charcoal," in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, vol. 55, pp. 327-329 .

[9] J. Jumadi *et al.*, "Removal of methylene blue and congo red by magnetic chitosan nanocomposite: characterization and adsorption studies," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1397, no. 1: IOP Publishing, p. 012027 .

[10] 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, no. 3-4, pp. 465-472, 2009.

[11] 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, no. 2, pp. 181-193, 2015.

[12] 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, no. 3, pp. 263-274, 2002.

[13] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 28, no. 2, pp. 624-637, 2020.

[14] X. Wang and C. Chen, "Nanotechnology application in metal ion adsorption," *from Heavy Metals in the Environment–CRC,* pp. 155-200, 2009.

[15] A. K. Jain, V. K. Gupta, S. Jain, and Suhas, "Removal of chlorophenols using industrial wastes," *Environmental science & technology,* vol. 38, no. 4, pp. 1195-1200, 200.4

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

إن موضوع تنقية المياه من أكثر المواضيع التي زاد الطلب عليها في السنوات الأخيرة إذ تبحث الكثير من الجهات عن تقنيات غير مكلفة وصديقة للبيئة لتنقية المياه.

هدفنا الرئيسي من هذا العمل هو استخلاص الشيتوزان من القشريات البحرية وتطوير قاعدة شيف انطلاقا من تعديل شيتوزان بنزيل / السليلوز / Fe_3O_4 المغناطيسي واستعمالهما لامتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) من محاليلها المائية، ثم دراسة وتتبع العوامل المؤثرة على كفاءة الامتزاز، وكذلك قمنا بمتابعة نتائج الاتزان لايزوتارم الامتزاز ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

حيث قمنا باستخلاص الشيتوزان انطلاقا من مصدرين مختلفين من القشريات البحرية (Arusteus antennatus وSepia officinalis). إذ تمت المعالجة الأولية (الغسل والتجفيف والطحن) ومن ثم أجرينا المعالجة الكيميائية المتمثلة في نزع المعادن ثم نزع البروتينات فالتبييض وأخيرا نزع مجموعات الأسيتيل لنتحصل على الشيتوزان، ومن ثم عملية التعديل الكيميائي لنتحصل على $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$.

وبالاستعانة ببرنامج نمذجة استجابة السطوح (RSM) تم إجراء تحسين بواسطة تصميم Box – Behnken من أجل اختيار ظروف التحميل والأداء للمركب $Cs\text{-}Bz/Ce/Fe_3O_4$ لإزالة صبغة أحمر الكونغو (CR).

وأظهرت النتائج أنه وفقا للشروط التالية: (تحميل25% (Cs /Ce-25) جرعة الامتصاص 0,2g، pH=10 ، درجة الحرارة 45°C ، وقت التلامس 65min)، تصل نسبة الازالة الى 99,73%.

كما أوضحت النتائج أن ايزوتارم فراندليش (Freundlich) أكثر ملائمة لوصف امتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) على سطح $Cs\text{-}Bz/Ce\text{-}25/Fe_3O_4$ نظرا لارتفاع معامل الارتباط (R^2=0,997)، مقارنةً ببقية النماذج، وتم تسجيل أقصى سعة للامتزاز (qmax =90,09 mg/g) وفقا لنموذج Langmuir.

بينت النتائج ان حركية امتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) على سطح$Cs\text{-}Bz/Ce\text{-}25/Fe_3O_4$ تتبع نموذج الرتبة الثانية ($R^2 \geq 0.999$)

أعطت نتائج الترموديناميكية ($\Delta H°$، $\Delta G°$، $\Delta S°$) لامتزاز صبغة أحمر الكونغو (CR) على سطح Cs-Bz/Ce-$25/Fe_3O_4$ قيمة (-4,69، -3,48، -0,0038) على التوالي، ودلت نتائجها على أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة، تلقائية وأن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح المازة.

وبالتالي، تشير نتائج هذا العمل البحثي إلى أن Cs-Bz / Ce-25 / Fe_3O_4 عبارة عن مادة مازة فعالة من حيث التكلفة مع إمكانية تطبيق ممتد في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي مثل إزالة ملوثات المياه العضوية وأيونات المعادن الثقيلة والاختزال من الطلب الكيميائي للأكسجين.

التوصيات والآفاق المستقبلية:

- تثمين استخدام الشيتوزان المستخلص 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 مياه فضلات الحضرية من خلال إزالة الملوثات الأزوتية والفسفورية والمعادن الثقيلة، وذلك لما أظهره الشيتوزان من كفاءة عالية في إزالة الملوثات العضوية التي أشير لها في هذا البحث.
- العمل على البحث عن مواد مازة أخرى مستخلصة من الكتلة الحيوية وذات مصادر متجددة.
- العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت والجهد وللحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن.

الملحقات

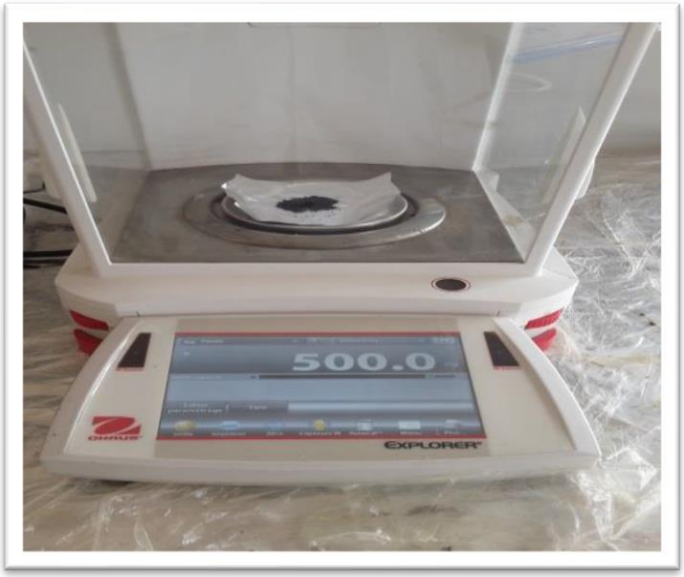
جدول نتائج تجارب الـ RSM						
Run	Loading	Masse	pH	Temper	Time	Removal (%)
1	0	0,04	7	45	65	18,82
2	50	0,04	7	45	65	34,14
3	0	0,2	7	45	65	55,65
4	50	0,2	7	45	65	98,12
5	25	0,12	4	30	65	85,08
6	25	0,12	10	30	65	76,24
7	25	0,12	4	60	65	98,91
8	25	0,12	10	60	65	98,10
9	25	0,04	7	45	10	56,45
10	25	0,2	7	45	10	97,58
11	25	0,04	7	45	120	97,31
12	25	0,2	7	45	120	99,46
13	0	0,12	4	45	65	40
14	50	0,12	4	45	65	98,92
15	0	0,12	10	45	65	42,43
16	50	0,12	10	45	65	99,69
17	25	0,12	7	30	10	50
18	25	0,12	7	60	10	98,11
19	25	0,12	7	30	120	93,09
20	25	0,12	7	60	120	98,65

21	25	0,04	4	45	65	84,59
22	25	0,2	4	45	65	99,46
23	25	0,04	10	45	65	91,08
24	25	0,2	10	45	65	99,73
25	0	0,12	7	30	65	19,89
26	50	0,12	7	30	65	74,03
27	0	0,12	7	60	65	49,19
28	50	0,12	7	60	65	99,46
29	25	0,12	4	45	10	98,39
30	25	0,12	10	45	10	96,51
31	25	0,12	4	45	120	99,46
32	25	0,12	10	45	120	97,84
33	0	0,12	7	45	10	20,97
34	50	0,12	7	45	10	92,47
35	0	0,12	7	45	120	50,27
36	50	0,12	7	45	120	98,66
37	25	0,04	7	30	65	43,37
38	25	0,2	7	30	65	98,90
39	25	0,04	7	60	65	96,49
40	25	0,2	7	60	65	98,65
41	25	0,12	7	45	65	98,38

جهاز pH متر

جهاز الطرد المركزي

جهاز حمام مائي مع الرج



ميزان حساس

مجفف