



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

رقم الترتيبي:

الرقم التسلسلي:

أطروحة محاضرة لنيل شهادة دكتوراه

تخصص: كيمياء

إعداد الطالب: فطحيزة التجاني شعيب

تحت عنوان:

إستخلاص السليلوز من بقايا شجرة نخيل التمر *Phoenix dactylifera. L* ودراسة خصائصه

نوقشت في:/...../.....

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ	بن شيخة نعيمة
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ محاضر أ	دهامشية محمد
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	عمار زبيدي
مناقشا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذ محاضر أ	فيصل جاني
مؤطر أول	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ محاضر أ	بن مية عمار
مؤطر ثاني	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ محاضر أ	ربيبي عبد الكريم

السنة الجامعية: 2020/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الشكر والعرفان

قال تعالى: أعوذ بالله من الشيطان الرجيم

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

سورة الأعراف الآية 43

أشكر الله أولاً وأخيراً على أن هداني وأعانني على إنجاز هذا العمل المتواضع وأرجو أن يجعله شمعة تنير ظلمات المكتبات العربية.

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

ولذلك أشكر من علمني أولى حروفي وأعانني منذ بداية طريقي، إلى والديّ

العزیزین أعانني الله على بركما وطاعتكما.

كما لا يسعني إلا وأن أشكر الأستاذين "بن مية عمار" و"ربيبي عبد الكريم" اللذين رافقاني في إنجاز هذا العمل وسانداني بالعلم والوقت والجهد جعلها الله في ميزان حسناتهما.

كما أتوجه بكل عبارات الشكر والامتنان إلى اخوتي العيد، ابراهيم، رنده، الدكتورة منى.

وأتوجه بالشكر الجزيل إلى كل من أصدقائي وزملائي في الدراسة وخاصة بن عمارة حسن، قدارة عبد اللطيف، لبيبي طارق، زيتون عبد الحق، حميداتو سفيان، شلالبة إيمان وإلى كل من ساعدني ولو بالدعاء.

وفي الأخير أشكر أعضاء لجنة المناقشة على الاثراءات القيمة لهذه المذكرة

سعيد

الملخص

الهدف من هذه العمل هو دراسة وتثمين مخلفات النخيل وذلك باعتبارها مصدر للمواد الطبيعية المتجددة، في هذا العمل قمنا باستخلاص ألياف السليلوز من خمسة أجزاء مختلفة من مخلفات النخيل باستعمال المعالجة القاعدية ثم التبييض بالـ (NaClO_2) كما تم تحديد كمية المواد الرئيسية في المخلفات (اللجنين، الهيميسليلوز، المواد المستخلصة)، حيث تراوح مردود السليلوز ما بين % (37.76-41.46)، كما تم فحص مخلفات النخيل وألياف السليلوز المستخلص بعدة تقنيات، طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) الذي أظهر اختفاء الوظائف الكيميائية المعبرة عن المواد الغير سليلوزية في الألياف المستخلصة، طيف الأشعة السينية (XRD) الذي أوضح الزيادة في نسبة التبلور % (Cr)، أما البنية المورفولوجيا للألياف السليلوز تم فحصها بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث أظهرت الصور سلامة الألياف ونقاوتها، كما تم من خلال تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) التأكيد على أن العينات عبارة عن كربوهيدرات لاحتوائها على الكربون والأكسجين فقط، بينما في الجزء الثاني من الدراسة العملية تم تصنيع مواد أخرى انطلاقاً من المخلفات وألياف السليلوز المشخصة سابقاً، حيث تم تحضير خلاصات السليلوز انطلاقاً من السليلوز المستخلص من الغمد، كما تم تأكيد حدوث الاستبدال باستعمال طيف (FT-IR)، كتطبيق ثاني وبخطوة واحدة فقط تم تصنيع (Carbon Nano Structures) من رماد ألياف السليلوز واستعمالها كمستشعر لتحديد جودة البترول الخام، وقد أكدت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الأشعة السينية (XRD) على أنها هياكل نانو كربونية كما أظهرت الدراسة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) لـ (CNS) أن لها قدرة على استشعار المركبات البترولية وتم تحديد الطول الموجي (350nm) والتركيز (0.4ml/l) كأفضل شروط لتحديد جودة البترول.

الكلمات المفتاحية: اللجنوسليلوز، السليلوز، النخيل، خلاصات السليلوز، (CNS)

Abstract

This study aims at characterising and evaluating palm remains used as a source of a natural renewable material. In this research, micro-cellulose was extracted from five parts of palm remains using Alkali treatment and Bleaching. The percentage principle materials of the remains were identified. Cellulose microfibrils yield was found to be $\%$ (41.46-37.76). Palm remains and its Cellulose microfibrils were investigated through several techniques, The Fourier-transform infrared spectroscopy indicates the absence of non-cellulose peak. The x-ray spectrum (XRD) showed the increase of crystallization percentage ($\%$ Cr). The morphology of the cellulose fibers was examined using a scanning electron microscope (SEM). The images showed the integrity and purity of the fibers, as was done through the technique of chemical analysis spectroscopy (EDS) to confirm The samples are carbohydrates because they contain carbon and oxygen only, while in the second part of the practical study other materials were manufactured from the residues and previously diagnosed cellulose fibers, where the cellulose acetate was prepared from the cellulose extracted from the sheath. the substitution was confirmed using a spectrum (FT-IR), as a second application and only one step, Carbon Nano Structures were made from cellulose fiber ash and used as a sensor to determine the quality of crude oil, and the results of the infrared spectrum (FT-IR) and the X-ray spectrum (XRD) were confirmed as Nano-structures. Carbon also the study, using UV-Vis spectroscopy of (CNS), showed that it has the ability to sense petroleum compounds, and the wavelength (350nm) and concentration (0.4ml/l) were determined as the best conditions for determining the quality of petroleum.

Keywords: lignocellulose, cellulose, palm, cellulose acetate, (CNS).

الفهرس

II.....	الشكر والعرفان.....
III.....	الملخص.....
IV.....	Abstract.....
V.....	الفهرس.....
1.....	مقدمة عامة.....
II.....	الجانب النظري.....
4.....	الفصل الأول: عموميات حول نخيل التمر (<i>Phoenix dactylifera. L</i>).....
5.....	1.I. أصل النخيل.....
6.....	1.1.I. ذكر النخيل في الديانات السماوية.....
6.....	2.1.I. انتشار زراعة نخيل التمر قديما.....
7.....	2.I. التوزيع الجغرافي لزراعة نخيل التمر.....
7.....	1.2.I. التوزيع العالمي.....
7.....	2.2.I. التوزيع في الجزائر.....
8.....	3.I. توصيف علم النبات لشجرة النخيل.....
9.....	1.3.I. التصنيف العلمي.....
10.....	2.3.I. التركيبية المورفولوجية لشجرة النخيل.....
10.....	1.2.3.I. توصيف أعضاء النمو.....
13.....	2.2.3.I. توصيف أعضاء الإنتاج.....
14.....	4.I. حجم زراعة نخيل التمر.....
14.....	1.4.I. حجم زراعة نخيل التمر عالميا.....
14.....	2.4.I. حجم زراعة نخيل التمور في الجزائر.....
15.....	5.I. مفهوم المخلفات الزراعية.....
15.....	1.5.I. تقدير مخلفات نخيل التمر.....
17.....	الفصل الثاني: عموميات حول مكونات اللجنوسليلوز (السليولوز، الهيميسليلوز، اللجنين).....

18	1.II ألياف اللجنوسليلوز
18	1.1.II بنية الألياف اللجنوسليلوزية
19	2.1.II المكونات الكيميائية لألياف اللجنوسليلوز
20	3.1.II السليلوز
21	1.3.1.II التركيبة الكيميائية
22	2.3.1.II الروابط الهيدروجينية
23	3.3.1.II البنية البلورية للسليلوز
25	4.3.1.II درجة البلمرة (degree of polymerization)
26	4.1.II الهميسليلوز
27	5.1.II الجنين
28	1.5.1.II البلمرة وتجمع وحدات اللجنين
30	6.1.II الروابط والوظائف الكيميائية للمواد اللجنوسليلوزية
30	1.6.1.II الروابط الكيميائية
31	2.6.1.II الوظائف الكيميائية
32	2.II المصادر الرئيسية للسليلوز
32	1.2.II الألياف النباتية
32	2.2.II الطحالب
33	3.2.II البكتيريا
34	3.II استخلاص السليلوز من ألياف اللجنوسليلوز
35	1.3.II تأثير مساحة السطح التي يمكن الوصول اليه
35	2.3.II تأثير درجة التبلور
35	3.3.II تأثير اللجنين
35	4.3.II تأثير الهميسليلوز
35	4.II أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز

35	1.4.II .المعالجة الفيزيائية.....
36	2.4.II .المعالجة الكيميائية.....
37	1.2.4.II .المعالجة بالأحماض.....
37	2.2.4.II .المعالجة بالقواعد.....
38	3.2.4.II .المعالجة بالعوامل المؤكسدة.....
38	4.2.4.II .المعالجة بالمذيبات العضوية (Organosolv).....
38	5.2.4.II .المعالجة بالسوائل الأيونية (Ionic liquids).....
40	الجانب العملي.....
41	الفصل الثالث: استخلاص السليلوز من مخلفات النخيل و دراسة خصائصه.....
42	1.III . تقديم منطقة الدراسة.....
42	1.1.III . الموقع الجغرافي.....
42	2.1.III . الموقع الفلكي.....
43	3.1.III . المناخ الخاص بالمنطقة.....
43	2.III . مستلزمات العمل التجريبي.....
43	1.2.III . المواد الكيميائية.....
43	1.2.III . المواد الخام.....
44	3.III . دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للألياف.....
44	1.3.III . معدل الرماد (Ash Rate).....
45	2.3.III . المواد المستخلصة (Extractives).....
45	3.3.III . قابلية التبلل (Wettability).....
45	4.3.III . دراسة ذوبانية الألياف المستخلصة.....
46	5.3.III . المادة الجافة (Dry matter).....
46	6.3.III . المرودود (Yield).....
46	7.3.III . طيف الأشعة تحت الحمراء (IR).....

47III.8.3 حيود الأشعة السينية (XRD)
47III.9.3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
48III.10.3 حساب أقطار الألياف
48III.4 استخلاص السليلوز
51III.1.4 تحديد كمية اللجنين والهيميسليلوز
51III.5 النتائج والمناقشة
51III.1.5 التشخيص البصري لطريقة الاستخلاص
53III.2.5 المكونات الكيميائية لمخلفات النخيل
53III.3.5 نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)
57III.3.5 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
60III.4.5 نتائج تحليل العناصر الكيميائية (EDS)
61III.5.5 نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)
64الفصل الرابع: تميم ألياف السليلوز المستخلصة
66IV.1 تحضير خلاات السليلوز
66IV.1.1 الخطوات المخبرية لتحضير خلاات السليلوز
67IV.2.1 دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لخلاات السليلوز المحضرة
70IV.2 تصنيع مستشعر النفط الخام من مخلفات النخيل
71IV.1.2 الخطوات المخبرية لتحضير (CNS)
74IV.2.2 تأثير الهياكل النانوية الكربونية (CNS) على الاستجابة البصرية للبتروال الخام
76الخاتمة
79الملحق
89قائمة المراجع

قائمة الجداول

- الجدول 1: تباين خصائص ثمار نخيل التمر 14
- الجدول 2: عدد أشجار نخيل التمر في الجزائر ووزن مخلفاتها السنوية بالطن 16
- الجدول 3: مقارنة مؤشر التبلور للألياف السليلوز لعدة مصادر مختلفة. 23
- الجدول 4: مواصفات وحدة الخلية لمختلف أنواع السليلوز 25
- الجدول 5: درجة البلمرة للسليلوز مستخرج من مصادر مختلفة [34, 76] 26
- الجدول 6: نظرة عامة على الروابط الموجودة في بنية ألياف اللجنوسليلوز [100] 31
- الجدول 7: الوظائف الكيميائية لمكونات اللجنوسليلوز. 32
- الجدول 8: أمثلة مختارة من دراسات سابقة المتعلقة بالمعالجة الفيزيائية. 36
- الجدول 9: المواد والأجهزة المستعملة في هذا البحث 43
- الجدول 10: النسبة المئوية الوزنية لمكونات الكيميائية لمخلفات النخيل. 53
- الجدول 11: أهم القمم الموجودة في طيف (FT-IR) والوظائف المسؤولة عنها. 54
- الجدول 12: مقارنة أقطار ألياف السليلوز المتحصل عليها من مصادر أخرى بطرق استخلاص مختلفة. 59
- الجدول 13: العناصر الكيميائية الموجودة في العينات الخام ونسبها 60
- الجدول 14: العناصر الكيميائية الموجودة في العينات ألياف السليلوز المستخلصة ونسبها 60
- الجدول 15: مؤشر التبلور (%Cr) للعينات الخام والألياف السليلوز المستخلص. 62
- الجدول 16: مؤشر التبلور (%Cr) لألياف سليلوز مستخلصة من مصادر مختلفة. 63
- الجدول 17: يوضح إمكانية ذوبان اسيتات السليلوز المتحصل عنها في عدة مذيبات مختلفة. 68
- الجدول 18: تركيز العينات البترول المخفف بـ (Cyclohexane) 72

- الشكل 1: رسوم سومارية تظهر استعمال أجزاء النخلة عند السومريين والبابليين.5
- الشكل 2: التوزيع الجغرافي لنخيل التمر في العالم [10].7
- الشكل 3: التوزيع الجغرافي لنخيل التمر في الجزائر [11].8
- الشكل 4: رسم توضيحي لأجزاء نخلة التمر (*Phoenix dactylifera*. L).11
- الشكل 5: الترتيب العالمي لإنتاج التمور حسب منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة 2018.15
- الشكل 6: رسم تخطيطي لهيكل جدار الخلية النباتية: تجويف (lumen)، طبقات الجدار الثانوية (S3)، (S1، S2)، الجدار الأساسي (P)، الصفيحة الوسطى (mL). [33، 34].19
- الشكل 7: رسم تخطيطي يوضح مكونات الألياف اللجنوسليلوز. [39].20
- الشكل 8: البنية الكيميائية للسليولوز، (cellobiose) كوحدة هيكلية مكررة، النهاية المرجع والغير المرجعة، نظام الترقيم لذرات الكربون.21
- الشكل 9: رسم تخطيطي يوضح شبكة الروابط الهيدروجينية: (1) (intra-molecular) بين الجزيئات الغلوكوز، (2) (inter-molecular) بين السلاسل السليولوز.22
- الشكل 10: خاصية ازدوج الألفة (Amphiphile) لسلاسل السليولوز (A) صورة جانبية (B) صورة من الأعلى [60].23
- الشكل 11: رسم تخطيطي يوضح المناطق المتبلورة وغير المتبلورة في الألياف للسليولوز [68].24
- الشكل 12: رسم توضيحي للبنية البلورية للسليولوز ($I\beta$).24
- الشكل 13: رسم تخطيطي للتحويلات المحتملة للسليولوز عن طريق المعالجة الكيميائية [52].25
- الشكل 14: بعض الوحدات المكونة للهميسليولوز.26
- الشكل 15: مثال على البنية الكيميائية للهميسليولوز (xylan)، (glucomannan) [81، 82].27
- الشكل 16: التركيبية الكيميائية للوحدات الأولية للجنين [83].28
- الشكل 17: الروابط الموجودة في بنية اللجينين [88].29
- الشكل 18: مثال للبنية الكيميائية للجنين وترابط الوحدات المشكلة له.30
- الشكل 19: السليولوز البكتيري [107].33
- الشكل 20: تفكيك اللجنوسليولوز إلى سليولوز وهميسليولوز واللجينين.34
- الشكل 21: انتقائية المعالجة الكيميائية لتفكيك اللجنوسليولوز [127].39
- الشكل 22: خريطة ولاية الوادي وحدودها.42
- الشكل 23: صورة الفوتوغرافية للعينات المدروسة بعد تحضيرها.44
- الشكل 24: صور توضح قابلية التبلل.45
- الشكل 25: دراسة نوبانية السليولوز.46

- الشكل 26: صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) المستخدم 47
- الشكل 27: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) 48
- الشكل 28: صور فوتوغرافية تصف مراحل المعالجة الكيميائية 49
- الشكل 29: مخطط العمل المتبع في استخلاص السليلوز 50
- الشكل 30: الخطوات التجريبية المتبعة في تحديد كمية اللجنين والهيميسليلوز 51
- الشكل 31: صور فوتوغرافية توضح تأثير المعالجات الكيميائية على عينات الدراسة 52
- الشكل 32: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة (الغمد 01) حيث (A) ألياف السليلوز المستخلصة، (B) بعد المعالجة القاعدية (NaOH)، (C) المادة الخام 55
- الشكل 33: أطياف الأشعة تحت الحمراء حيث (02) الغصن، (03) الكرناف، (04) الجريد، (05) الليفة 57
- الشكل 34: صور (SEM) للغمد 01 قبل وبعد المعالجة الكيميائية 58
- الشكل 35: صور (SEM) لمخلفات النخيل قبل وبعد المعالجة الكيميائية (الغصن 02، الكرناف 03، الجريد 04، الليفة 05) 58
- الشكل 36: منحى حيود الأشعة السينية لعينات المادة الخام 61
- الشكل 37: منحى حيود الأشعة السينية لألياف السليلوز المستخلص 62
- الشكل 38: معادلة تحضير خلاص السليلوز ($R=CH_3$) 66
- الشكل 39: الخطوات المتبعة لصنيع خلاص السليلوز 67
- الشكل 40: طيف الأشعة تحت الحمراء الأصلي لخلاص السليلوز [162] 68
- الشكل 41: طيف الأشعة تحت الحمراء لخلاص السليلوز المحضرة 69
- الشكل 42: طيف الأشعة تحت الحمراء للسليلوز المستخلص وخلاص السليلوز المحضرة منه 69
- الشكل 43: طيف حيود الأشعة السينية لعينة (CNS) المحضرة 73
- الشكل 44: طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (CNS) 74
- الشكل 45: الكثافة الضوئية (OD) لعينات البترول المحضرة: (a) قبل الإضافة (CNS)، (b) بعد الإضافة 74
- الشكل 46: تأثير تغير الطول الموجي على قيمة الكثافة الضوئية عند التركيز (0.4ml/l) قبل وبعد إضافة (CNS) 75

BC	Bacterial cellulose
D-AG	D-anhydroglucose
DM	dry matter
OD	Optical Density
CNS	Carbon Nano Structures
AC	Cellulose acetate
DP	Degree of polymerization
%Cr	crystallinity index
(XRD)	X-ray diffraction
(SEM)	scanning electron microscopy
(FT-IR)	Fourier transform infrared spectroscopy
FAO	Food and Agriculture Organization
NREL	National Renewable Energy Laboratory

مقدمة عامة

مقدمة عامة

إن الزيادة المستمرة في أسعار النفط وكميته المحدودة طرح على العلماء مسألة إيجاد مصادر جديدة للمواد، وتزمننا مع ذلك ارتفاع معدلات التلوث العالمي الأمر الذي دفعهم للبحث عن مصادر جديدة للمواد تكون صديقة للبيئة وذات وفرة في الطبيعة ولذلك اهتم الباحثون بإعادة تدوير المواد الطبيعية وخاصة المخلفات النباتات والأشجار لاحتوائها على عدد كبير من المكونات التي يمكن الاستفادة منها في عدة مجالات بالإضافة إلى أنها متجددة بكونها تنتج طبيعياً خلال عملية التركيب الضوئي.

المخلفات النباتية سواء الخشب الصلب منها أو اللين تحتوي على خلايا نباتية تكون محاطة بجدار يتكون في أغلبه من مادة تسمى "السليولوز" وهو عبارة عن بوليمير مكون من الجلوكوز كوحدة أساسية ويمتلك العديد من الخصائص الفيزيوكيميائية التي تجعله فريد من نوعه، وهو مركب مستقر كيميائياً له ثلاث مجاميع هيدروكسي (-OH) الأمر الذي كان له دور إيجابي في عملية التصنيع الكيميائي حيث انطلقاً منه يمكن تصنيع عدد كبير من المشتقات لتستخدم في العديد من المجالات على سبيل المثال (صناعة الأوراق، معالجة المياه، الصناعة الغذائية والطبية...).

ولذلك وضعنا هذا البحث لاستخدام بقايا النخيل كمصدر لإنتاج السليولوز، حيث يعتبر نخيل التمر الأكثر نمواً وتواجداً في المناطق الصحراوية في الجزائر بالضبط "الوادي سوف" الأمر الذي تسبب في تراكم أعداد هائلة من هذه المخلفات، في الوقت الحالي ومع التطور الحضاري الموجود أصبحت ترمى في الطبيعة بشكل عشوائي مما يتسبب في مشاكل بيئية عدة.

من أجل ذلك، فإن السعي لاستخلاص السليولوز من بقايا النخيل سيكون استثماراً حقيقياً وذو قيمة كبيرة. في هذا البحث سنهتم بمادة السليولوز حيث سنستخلصها من خمسة أجزاء وهي (الغمد 01، الغصن 02، الكرناف 03، الجريد 04، الليفة 05) عن طريق المعالجة الكيميائية ثم يتم تشخيص العينات باستعمال عدة تحاليل كيميائية، طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR)، تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS)، طيف الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، كما سنحاول في هذه الدراسة تمييز ألياف السليولوز المستخلصة باستخدامها في تطبيقين وهما:

- ❖ التطبيق الأول: تحضير خلات السليولوز انطلاقاً من ألياف السليولوز المستخرجة من مخلفات نخيل التمر (الغمد)
- ❖ التطبيق الثاني: تصنيع مستشعر لجودة النفط الخام انطلاقاً من مخلفات النخيل ودراسة كفاءته، بصنيع الهياكل النانوية الكربونية (CNS) من رماذ ألياف السليولوز.

فكان من الأجدر تلخيص كل ما سبق ذكره في هذه المذكرة المتواضعة التي تم تقسيمها إلى ما يلي:

❖ الجانب النظري:

الفصل الاول: عموميات حول نخيل التمر (Phoenix dactylifera.L)

الفصل الثاني: مكونات اللجنوسليلوز (السليولوز، الهيميسليلوز، اللجنين)

❖ الجانب العملي:

الفصل الثالث: استخلاص السليلوز من مخلفات النخيل ودراسة خصائصه

الفصل الرابع: تثمين ألياف السليلوز المستخلصة

الجانب النظري

الفصل الأول

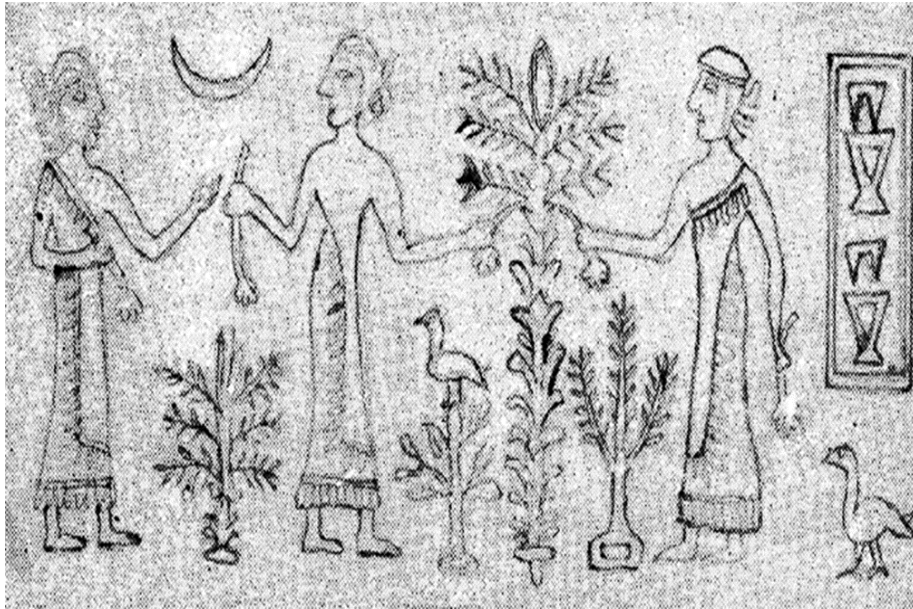
عموميات حول نخيل التمر
(*Phoenix dactylifera. L*)

تمهيد:

في هذا الفصل سنقدم دراسة ببيوغرافية لشجرة نخيل التمر بدأ بأصلها وتوزيعها (عالميا، الجزائر) كما سنتطرق إلى توصيف علم النبات لها، في الأخير نحاول إحصاء كمية المخلفات الناتج عنها سنويا.

1.I. أصل النخيل

يعتبر أصل شجرة نخيل التمر (*Phoenix dactylifera. L*) من مفقودات التاريخ القديم ومع ذلك فالشيء المؤكد أن تاريخ بداية زراعتها يعود إلى حوالي 4000 قبل الميلاد، توجد العديد من الإثباتات التي تدل على وجود النخيل في تلك الحقبة، حيث استعمل نخيل التمر في بناء معبد لإله القمر بالقرب من "أور" في جنوب العراق (أرض ما بين النهرين) [1]، في مصر أيضا (وادي النيل) أستخدم نخيل التمر كرمز للسنة الأبدية الهيروغليفية بينما السعف كرمز للشهر [2]، كانت العراق السبابة في زراعة نخيل التمر أما المصريين فقد بدأوا الاهتمام بممارسة هذه الزراعة بعدهم بوقت في حوالي 3000-2000 قبل الميلاد [3]، كما أكد علماء التنقيب في أبحاثهم الأثرية أنه في حضارات السوماريين والأكاديين والبابليين كانت تسقف منازلهم بجذوع وسعف النخيل وأنهم استخدموا النخيل في أغراض طبية إلى جانب استخدامه كغذاء. واتخذة القرطاجيون كعملة للتعامل والمتاجرة كما استعمله أيضا اليونانيون واللاتينيون كزينة خلال الاحتفالات الانتصارية.



الشكل 1: رسوم سومارية تظهر استعمال أجزاء النخلة عند السومريين والبابليين.

1.1.I. ذكر النخيل في الديانات السماوية

النخيل والتمور ذكرت في الديانات اليهودية والمسيحية وفي الإسلام أيضا وَيُرْجَع ذلك بعض الباحثين إلى تأثير النبي إبراهيم (عليه السلام) الذي ولد وترعرع في مدينة أور التي كانت يمارس فيها زراعة النخيل بكثرة. فاليهود يعتبرون التمر أحد السبع فواكه المقدسة، وعندهم عيد يسمى أحد الشعانين أو أحد الزعاف في إشارة إلى سعف النخيل الذي يستعمل في هذا الاحتفال، ومع ذلك فقد أعطى الدين الإسلامي للتمور والنخيل قدسية أكبر من أي دين آخر، فقد أشار إلى التمر والنخيل في 17 سورة وفي عشرين آية في القرآن الكريم، كما حث الرسول صلى الله عليه وسلم على ملكية النخيل والاهتمام به وفوائد التمر الطبية والغذائية [5].

2.1.I. انتشار زراعة نخيل التمر قديما

يُرَجِّح الباحثين أن شجرة نخيل التمر من أقدم الأشجار التي زرعت في العالم، خلال التاريخ كان انتشار زرعها في المعمورة وفق اتجاهين:

❖ الاتجاه الأول:

من بلاد ما بين النهرين إلى إيران وصولاً إلى وادي الإندوس وباكستان.

❖ الاتجاه الثاني:

من مصر إلى ليبيا فالمغرب العربي ودول الساحل، كان المغرب العربي موطن شجر النخيل لمناخه المناسب لها حيث:

انتشرت زراعة نخيل التمر في السودان خلال العصر الحجري الحديث حيث وجد مزارع له حول مواقع التي تعود إلى ذلك العصر، وبنفس الطريق انتشر في شمال أفريقيا مع بداية القرن السادس عشر [5] حيث تواجد في تونس (منطقة الجريد) وفي الجزائر مناطق (سوف، واد ريغ، ورقلة) وفي المغرب (تافيلالت، درعة الوديان) وفي موريتانيا (أدرار) وفي الجنوب انتشر في كل من مالي، النيجر، تشاد.

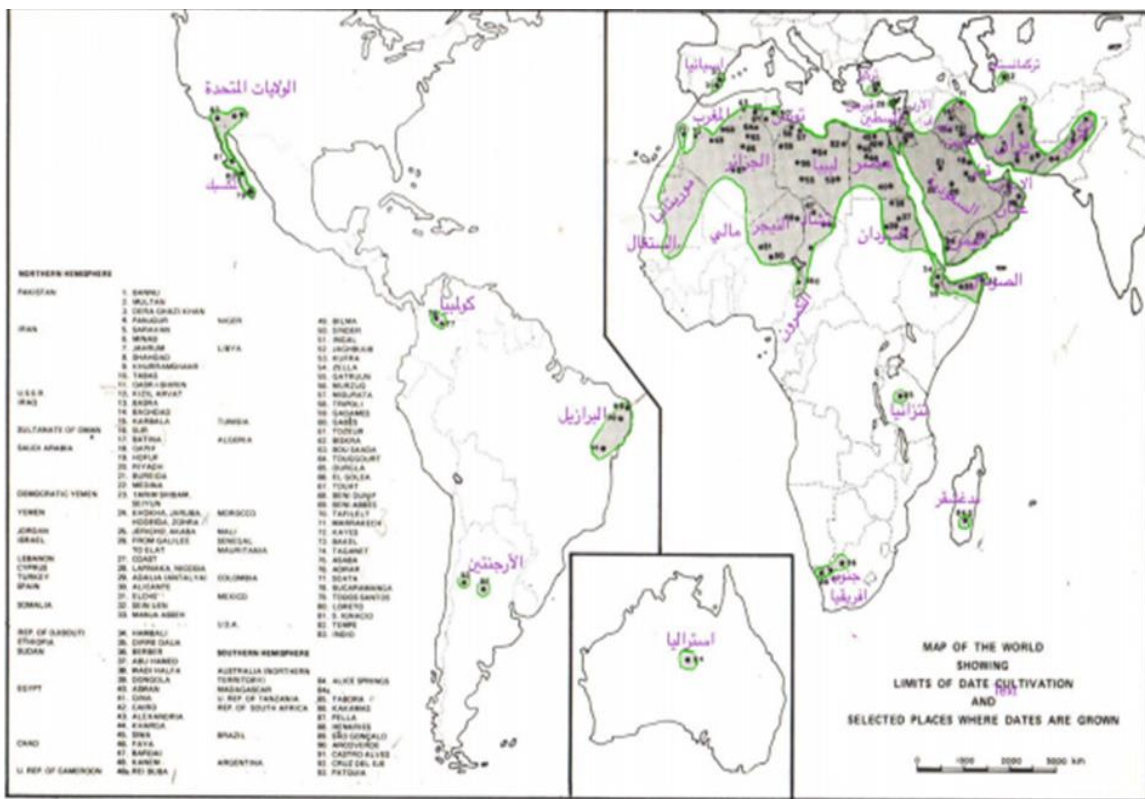
وفي أوائل القرن التاسع عشر زُرِعَ عدد من الأشجار النخيل في البيرو، الأرجنتين، جنوب أفريقيا، المكسيك وأستراليا، أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد زرعت أحسن الأصناف النخيل المستوردة من الجزائر والعراق ومصر خلال الفترة ما بين (1911-1922) [6].

حسب (Dowson) فإن العالم القديم لأشجار النخيل يمتد من الشرق إلى الغرب بمسافة تقدر بثمانية آلاف كيلومتر ومن الشمال إلى الجنوب بحوالي ألفين كيلومتر [7].

2.I. التوزيع الجغرافي لزراعة نخيل التمر

1.2.I. التوزيع العالمي

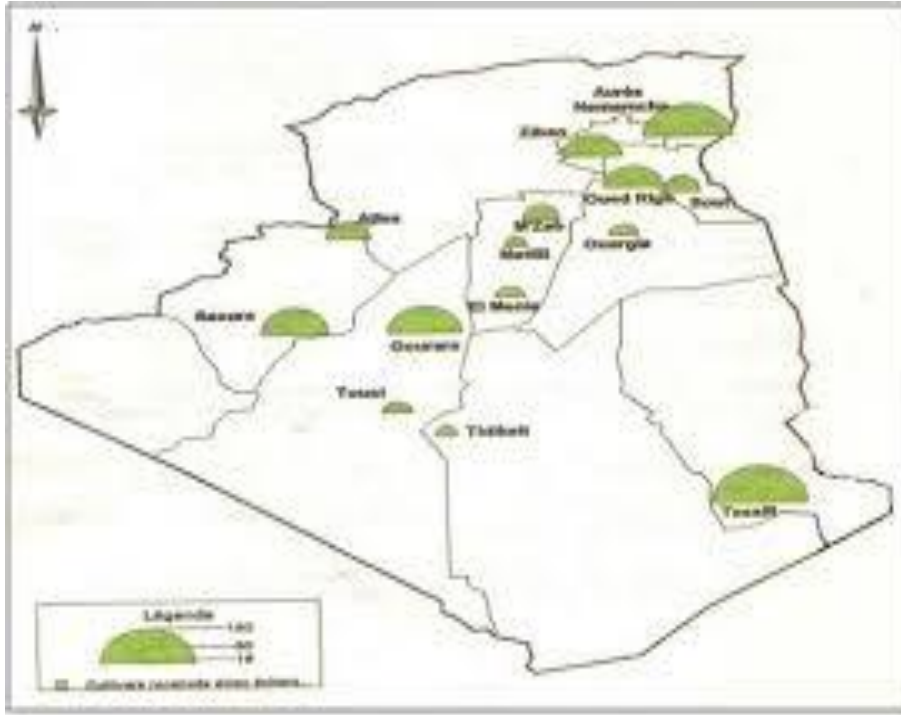
تنتشر أشجار النخيل في مناطق الصحاري والواحات التي تعرف بمناخ حار وشبه جاف وهذا بفضل مورفولوجيتها وقدرتها على تحمل الحرارة والملوحة الشديدتان، تنحصر الزراعة الكثيفة لنخيل التمر في الواقع بين خطي العرض (10°) و(35°) شمال خط الاستواء [8] وتمتد من جنوب إيران شرقا إلى حدود شمال أفريقيا مع المحيط الأطلسي غربا [9]، وبصفة أقل تتواجد زراعة نخيل التمر في جنوب أفريقيا وأجزاء من استراليا وأمريكا كما هو موضح في الشكل (2) يمكن لنخيل التمر أن ينمو خارج النطاق الجغرافي المذكور آنفا ولكنه لن ينتج الثمار بشكل مناسب [5].



الشكل 2: التوزيع الجغرافي لنخيل التمر في العالم [10]

2.2.I. التوزيع في الجزائر

تحتوي الجزائر على مناطق كبيرة تتميز بمناخها المناسب لزراعة النخيل خاصة في الجنوب والجنوب الشرقي للبلاد باعتبارها مناطق صحراوية إضافة إلى احتوائها على كميات كبير من المياه الجوفية والقريب من السطح، تتوزع زراعة النخيل على ستة عشر ولاية ويمكن تقسيمها إلى المناطق التالية الموضحة في الشكل (3):



الشكل 3: التوزيع الجغرافي لنخيل التمر في الجزائر [11]

- ❖ منطقة الزيبان: بسكرة، طولقة، أسفل مناطق الأوراس
- ❖ منطقة وادي ريغ: تفرت، تماسين، المغير وجامعة.
- ❖ منطقة وادي سوف: الوادي سوف، قمار.
- ❖ منطقة ورقلة: ورقلة، حاسي بن عبد الله، سيدي خويلد ونقوسة.
- ❖ منطقة ميزاب: غرداية، القرارة، متليلي والمنيعة.
- ❖ منطقة القولية، تيديكالت: عين صالح، فوقارة ورقان.
- ❖ منطقة الهقار: الطاسيلي، تمنراست وجانت.
- ❖ منطقة الأطلس والساورة: بني ونيف، بشار، تاغيت وبني عباس
- ❖ منطقة التوات: أدرار، قورارة (تيميمون)

3.I. توصيف علم النبات لشجرة النخيل

يدعى نخيل التمر علميا "فينكس داكليليفيرا" (*Phoenix dactylifera. L*) العالم (linne) هو من أطلق عليها هذا الاسم سنة 1753 وتنقسم هذه التسمية إلى جزئيين "فينكس" (phoenix) وهذا الجزء المشتق من كلمة فينيقية وهي من أصل يوناني والتي تعني نخلة، أما كلمة "داكتيليفيرا" (dactylifera) فهي مشتقة من الكلمة اليونانية "داكتلوس" (daktulos) والتي تعني "الأصابع" إشارة إلى شكل ثمارها (التمر) [12].

1.3.I. التصنيف العلمي

لشجرة نخيل التمر العديد من التصنيفات العالمية المتشابهة، فحسب تصنيف عالم النبات السويدي (lenneus) يمكن توصيف نخيل التمر كالتالي [13]:

- ❖ القسم (Division): الوعائيات (القصييات) (Tracheophyta)
- ❖ تحت القسم (Sub Division): مغطاة البذور (Anchiospermeae)
- ❖ الصف (Class): ذوات الفلقة الواحدة (Monocotylendoneae)
- ❖ الرتبة (Order): النخيلية (Palmae)
- ❖ العائلة (Family): النخيليات (Palmaceae)
- ❖ الجنس (Genus): فينكس (Phoenix)
- ❖ النوع (Species): داكتيليفيرا (Dactylifera)

تعرف شجرة نخيل التمر أنها دائمة الاخضرار، وحيدة الفلقة، وحيدة الجنس ثنائية المسكن أي أن الأزهار الذكرية تحمل على الشجرة والأنثوية تحمل على شجرة أخرى، تنتمي إلى عائلة النخيليات (arecaceae)، التي تضم حوالي 200 جنس و1500 صنف [2] والفينكس (Phoenix) أحد هذه الأجناس ويضم أربعة عشرة نوع من النخيل المنتشرة في آسيا وأفريقيا وقريبة الشبه من نخيل التمر وهي:

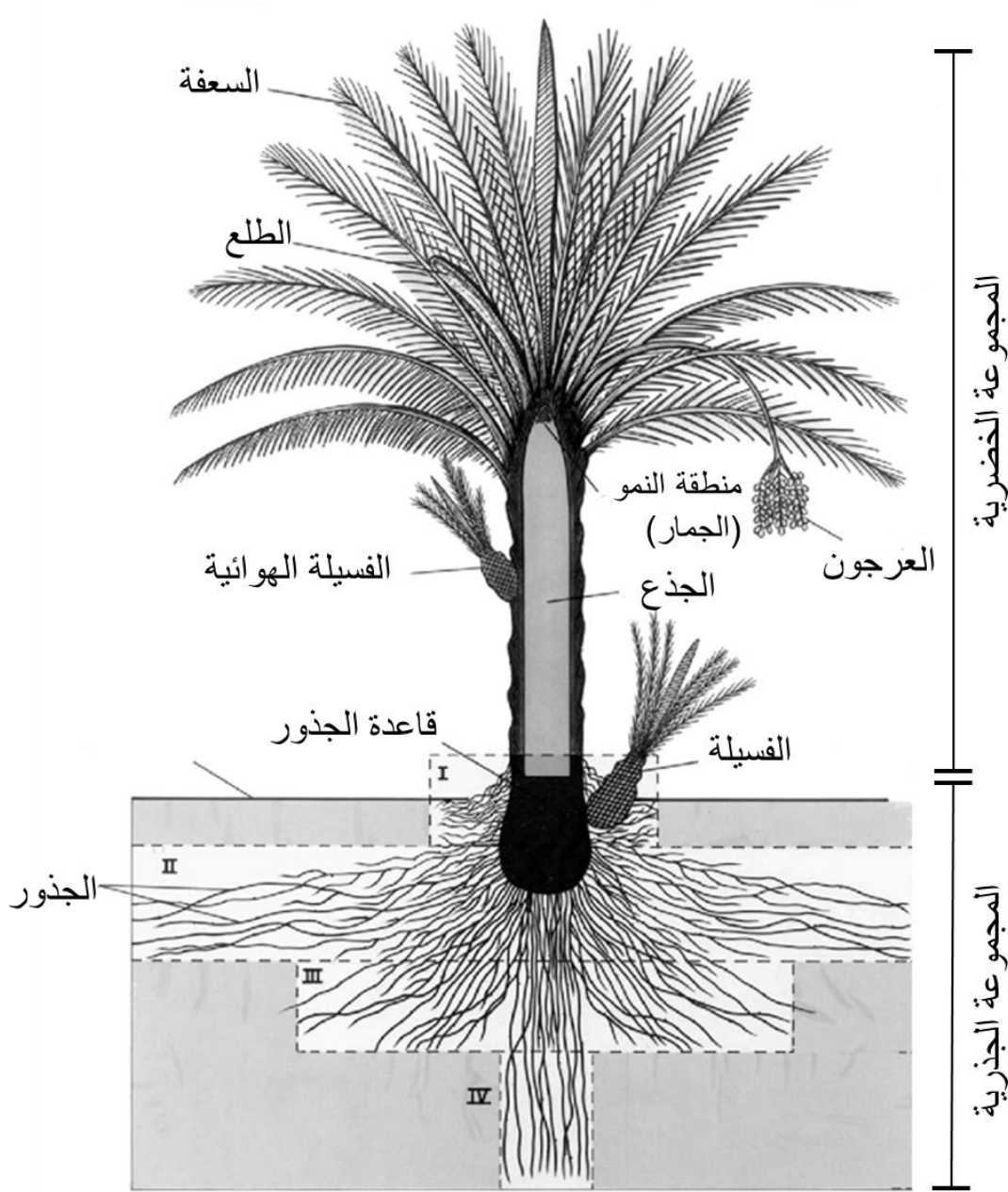
- ❖ نخلة السكر (*Phoenix sylvestris. Roxb*) Sugar palm
- ❖ نخلة الكناري (*Phoenix canariensis*) Canary (Ornamental) palm. (Chabaud)
- ❖ نخلة هيوملس (*Phoenix humihs Royle*)
- ❖ نخلة أكولس (*Phoenix Acaulis Roxb*)
- ❖ نخلة روبيليني (*Phoenix roebelinii O 'Brien*)
- ❖ نخلة بالودوسا (*Phoenix paluodosa Roxb*)
- ❖ نخلة بوسلا (*Phoenix pusilla Goerin*)
- ❖ نخلة روبستا (*Phoenix robusta Hook*)
- ❖ نخلة روبيكولا (*Phoenix rupicola T. Anders*)
- ❖ نخلة زيلانكا (*Phoenix zeylanica Trimen*)
- ❖ نخلة ركليناتا (*Phoenix reclinata Jacq*)
- ❖ نخلة فارينفرا (*Phoenix farinifera Roxb*)
- ❖ نخلة سنغال (*Phoenix senegalensis*)
- ❖ نخلة التمر (*Phoenix dactylifera. L*)

2.3.I. التركيبية المورفولوجية لشجرة النخيل

التعرف على التركيبية المورفولوجية مهم لدراسة مكونات وأجزاء الشجر، الشكل (4) يوضح أهم أجزاء شجرة نخيل التمر على العموم يمكن تقسيمها إلى أعضاء النمو وأعضاء الإنتاج وهي كالتالي:

1.2.3.I. توصيف أعضاء النمو**1.1.2.3.I. النظام الجذور**

الجذور هي الركيزة الأهم التي تعتمد عليها النباتات والأشجار على اختلاف أنواعها وأحجامها ولها دور مهم في حياتها وتوجد عدة أنواع من الجذور، ولكن كما ذكرنا سابقا شجرة النخيل وحيدة الفلقة وبالتالي فإنها لا تملك جذر وتدي (صنبوري tap root) تتفرع منه جذور أخرى صغيرة، وإنما تملك نظام الجذور الليفية الذي تكون فيه الجذور فيه في شكل شبكة متشعبة من الجذور العريضة المتشابهة إلى حد ما في الشكل والقطر حيث تبرز الجذور الأولية من قاعدة الشجرة وتتفرع منها أخرى ثانوية وهي بدورها تتفرع منها أخرى وهكذا دواليك... كما هي موضح في الشكل (4)، هذا البنية الجذرية تشكل نظام نيوماتيكي (pneumatics) يمكن النخلة من سحب الماء وبضغط هائل، يمكن لجذور النخل ان تتواجد في منطقة قطرها 25 متر وعمق 6 أمتار، ومع ذلك 85% من جذورها تتواجد في منطقة قطرها 4 متر وعمق 2 متر من جذعها [9].



الشكل 4: رسم توضيحي لأجزاء نخلة التمر (*Phoenix dactylifera. L*).

يعتمد نمو وتوزيع جذور نخيل التمر على الخصائص التربة، وعمق المياه الجوفية ونوع النخلة، قام الباحث (oihabi) بتقسيم البنية الجذرية لنخيل التمر إلى أربعة مناطق رئيسية الشكل (4) وهي كالتالي [14]، [15].

❖ المنطقة الأولى (I)

وتسمى المنطقة التنفسية وتكون عند المنطقة المحيطة بقاعدة النخلة بقطر لا يزيد عن النصف متر وعمق لا يتجاوز 25 سم، وتحتوي على جذور الأولية والثانوية، ويتمثل دور في التنفس.

❖ المنطقة الثانية (II)

تدعى منطقة التغذية وهي منطقة كبيرة، وتحتوي على أعلى نسبة من الجذور الأولية والثانوية، حيث تصل إلى 1000 جذر في كل متر مربع و1.6 غرام لكل 100 غرام من التربة، تنمو في منطقة تمتد ما بين (0.9-1.5) متر، وفي حالة "دقلة نور" يمكن ان تمتد حتى 10.5 متر بعيدا عن الجذع [16].

❖ المنطقة الثالثة (III)

تدعى منطقة الامتصاص، عموما تتواجد على عمق ما بين (1.5-1.8) متر تعتبر أقل كثافة من منطقة التغذية حيث تصل إلى 200 جذر في متر مربع من التربة، تختلف أهمية هذه المنطقة على حسب نوع النخلة وعمق المياه الجوفية.

❖ المنطقة الرابعة (IV)

تعتمد هذه المنطقة على المياه الجوفية، عمق جذور هذه المنطقة يعتمد على عمق المياه الجوفية حينما تكون المياه بعيدة يزداد عمق الجذور وعندما تكون على عمق منخفض تكون اقل عمق وفي هذه الحالة يصعب التفريق بينه وبين المنطقة الثالثة.

2.1.2.3.I. الجذع

جذع نخيل التمر يسمى أيضا العنق أو شبه ساق هو أسطواني الشكل متصلب ذو لون بني خالي من التفرعات حيث شكله موحد من القاع حتى القمة يتألف من حزم ليفية وعائبة متينة يلتصق بعضها ببعض بقوة تكسوها طبقة خارجية خشنة من الكرناف (قواعد السعف) الجافة القديمة [17]، في أعلى الجذع يوجد البرعم أو ما يسمى بالجمار وهو عبارة عن كتلة بيضاء هشّة ذات عُصارة حلوة الطعم وهو المسؤول على النمو الرأسي لنخيل التمر، في العادة جذع نخيل التمر البالغة يكون متوسط ارتفاعه حوالي 15 متر وفي بعض المناطق يصل إلى 25 متر، وتختلف جذوع النخيل باختلاف الأصناف حيث يتراوح محيط الجذع ما بين (90-110) سم.

3.1.2.3.I. الغلاف الليفي

يتكون الغمد أو الليفة من أنسجة بيضاء اللون تسمى اللحمية وتختفي مع نمو السعفة معظم تلك الأنسجة تاركَةً ورائها حزمًا وعائبة يابسة سمراء اللون، يغطي قمة الشجرة وتعمل بمثابة عازل يحمي قلب النخلة (الجمار) من التقلبات الجو وأي صدمات خارجية وعادة ما يمكن الحصول على الليف في نهاية موسم جني الثمار أو بموت النخلة وهي تنتمي إلى مجموعة الألياف السليلوزية (Cellulose Fibers).

4.1.2.3.I. السعف

هي عبارة عن نصل طويل مرن ذو قاعدة (الكرناف)، يحمل في جزئه السفلي وريقات شبيه الشوك أما الجزء الباقي يحمل أوراق مركبة ريشية كبيرة، يصل متوسط طولها إلى 4 متر، تبرز السعفة من قمة الجذع (الجمارة) على شكل دفعات يتراوح عددها ما بين 10-30 بالسنة [18]، تستطيع النخلة حمل ما بين (30-140) سعفة في مرة واحدة [19] ويختلف على صنف الأشجار، عمرها والظروف البيئية المحيطة بها، تتكون السعفة من الأجزاء التالية:

- ❖ نصل السعفة (leaf blade): العمود الرئيسي الذي يحمل الخوص والشوك وهو يتكون من:
 - منطقة الخوص (Pinnae Area): تحمل وريقات رمحية الشكل متصلة بشكل مائل
 - منطقة الشوك (Spines Area).
 - العرق الوسطي أو الجريدة (Rachis).
- ❖ السويق أو عنق السعفة (petiole): ويمثل الجزء السفلي ويتكون من:
 - قاعدة السعفة أو الكرنافة (Rachis base).
 - الغمد أو الليفة (Fiber Sheath): وهو النسيج الذي يحيط بقاعدة السعفة.

2.2.3.I. توصيف أعضاء الإنتاج**1.2.2.3.I. الطلع**

كما ذكرنا سابقا نخيل التمر صنف نباتي ثنائي الجنس، حيث تنتج الزهور الذكرية والأنثوية في عناقيد على أشجار مختلفة، الأشجار الحاملة للأزهار الذكرية تسمى بالفحل (ذكر Male) أما الحاملة للأزهار الأنثوية تسمى بالأنثى (female) [9]، يكون الطلع في مرحله الأولى مغلف بغلاف صلب يحميه من الذبول تحت تأثير الحرارة لينفتح هذا الغلاف بعد اكتمال النضج يختلف لون وشكل وحجم الطلعة على حسب صنف النخلة وعموما تتكون من:

- ❖ الجف أو الغلاف (protective sheath)
- ❖ الأغاريض أو الوليع (spadix)

2.2.2.3.I. العرجون

هو عبارة عن ساق غليظ يتراوح سمكه ما بين (4-7) سم توجد في نهايته أعواد رقيقة تسمى بالشماريخ (Spikelets) وهو ذو لون أصفر، يختلف طوله باختلاف نوع النخل وعلى العموم يتراوح متوسط طوله ما بين (25-200) سم، يحمل العرجون الواحد ما بين (3000-9000) ثمرة يأخذ الشكل المنحني مع نمو الثمار نتيجة الثقل [13].

3.2.2.3.I. الثمرة

ثمار النخيل هي عبارة عن ثمرة لبية أحادية البذرة (النواة)، طرية ويختلف شكلها بين البيضاوي، الكروي والمستطيل ويتراوح طولها بين (20-60) مم وقطرها بين (8-30) مم، تتكون الثمرة من الخارج إلى الداخل من غشاء خارجي يغلف الثمرة ويكون منفصل في بعض الأصناف عن الطبقة الوسطى أو الغلاف اللحمي الذي هو المكون الثاني للثمرة ثم يليه غشاء داخلي رقيق شفاف يفصله عن النواة التي هي عبارة عن جسم صلب شبه أسطواني تكون في وسط الثمار تقريبا، قاعدة الثمرة تتصل بقمع الذي يصلها بالشماريخ وهو عبارة عن كاس أو تاج ذو طبيع ليفية [20]. تتباين خصائص ومواصفات ثمار نخيل التمر وفقا لتباين الأصناف والأحوال البيئية والرعاية التسميد، التلقيح... **الجدول (1)** يوضح هذا الاختلاف:

الجدول 1: تباين خصائص ثمار نخيل التمر

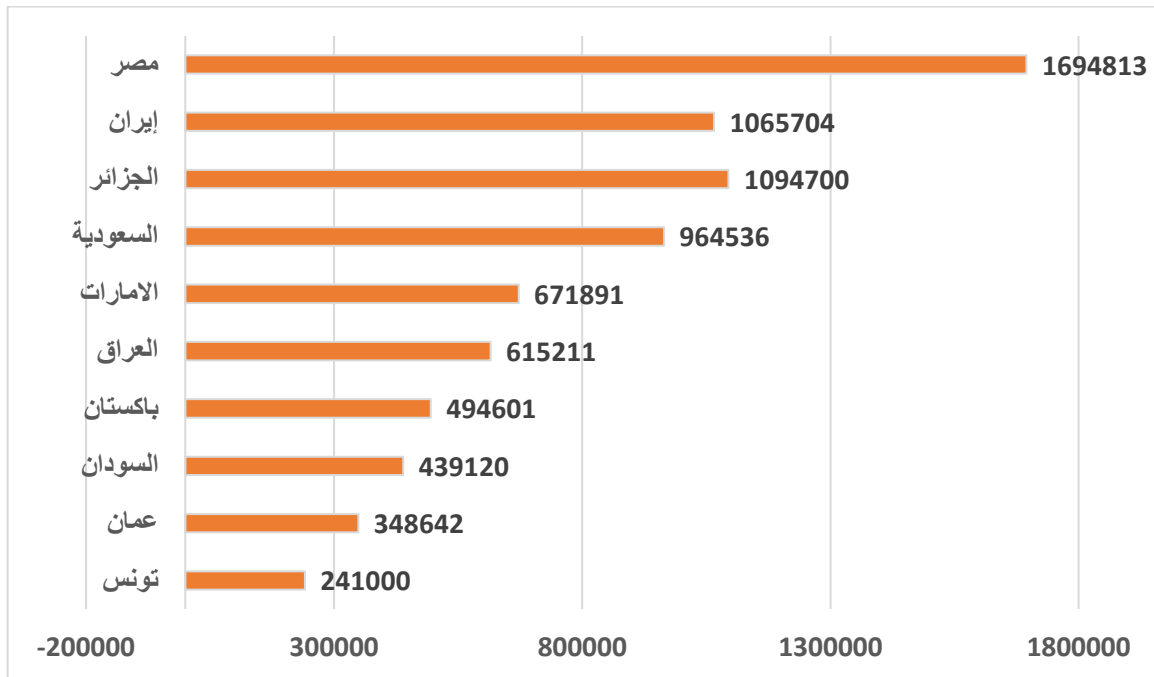
الخصائص الثمار	الوزن (g)	الطول (mm)	العرض (mm)	اللون	المذاق	القوام
مدى التباين	60-2	110-18	32-8	متباين ما بين الأصفر- الأسود	تباين كبير	لين إلى جاف

4.I. حجم زراعة نخيل التمر**1.4.I. حجم زراعة نخيل التمر عالميا**

على المستوى العالمي زادت المساحة المخصصة لزراعة نخيل التمر من 7570764 هكتار في سنة 1994 إلى 10353159 في سنة 2016 وفي نفس الوقت زاد إنتاج التمور من 4569532 طن إلى 8460443 طن حسب منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة.

2.4.I. حجم زراعة نخيل التمور في الجزائر

في السنوات الأخير شهدت زراعة نخيل التمر تطور ملحوظ بعد أن حظيت برعاية الدولة، الان الجزائر تحتل المرتبة الثالثة بعد مصر وإيران من حيث إنتاج التمور بمقدار 1094700 طن لإحصائيات 2018 [21]، وحسب أرقام وزارة الفلاحة والتنمية الريفية أن المساحة الإجمالية للنخيل بالجزائر بلغت 166.6 ألف هكتار نهاية سنة 2015 بثروة إجمالية قاربت 18.6 مليون نخلة [22].



الشكل 5: الترتيب العالمي لإنتاج التمور حسب منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة 2018

5.I مفهوم المخلفات الزراعية

يتم إنتاج الكتلة الحيوية النباتية خلال تفاعل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مع الماء الذي تمتصه الجذور في وجود ضوء الشمس عن طريق عملية التركيب الضوئي [23]، وتشمل النباتات البرية والبحرية (الطحالب، المحاصيل الزراعية) والأشجار (الخشب) [24, 25]. بعد مدة زمنية على حسب نوع النبات تموت كلها أو أجزاء منها فتتحول إلى مخلفات زراعية أو ما تسمى أيضاً بالمخلفات اللجنوسليلوزية وهو نفس الحال بالنسبة لمخلفات النخيل.

1.5.I تقدير مخلفات نخيل التمر

ونقصد بذلك كل أجزاء التالفة التي تستغني عنها النخلة، إما التي يتم تقليمها عند جني الثمار كالعرجون أو التي تجف وتصبح غير صالحة كالسعف، الكرناف، الليف، الغمد، أو النخلة التي تموت وتصبح كل أجزائها مخلفات ولذلك سنويا تنتج أطنان من مخلفات النخيل، يعد استغلالها محدود جداً يقتصر إما على الحرق أو التسييح في بعض المزارع ولذلك الكثير من باحثين درسوا إمكانية استغلال هذه المخلفات وتحويلها إلى طاقة متجدد، يوضح الجدول (2) عدد أشجار النخيل وكمية مخلفاتها السنوية في الجزائر وتم إجراء الحسابات اعتماداً على الدراسة التي قام بها "الموصلي" سنة 1995 حيث وجد أن شجرة النخيل الأنثى واحدة تنتج سنوياً وزن جاف يبلغ (9.75Kg) من الغصن، (7Kg) من العرجون، (8Kg) من الجريد، (1.25Kg) من الليفة [26]

الجدول 2: عدد أشجار نخيل التمر في الجزائر ووزن مخلفاتها السنوية بالطن.

وزن الملفات بالطن					عدد النخيل في الجزائر
المجموع	الليفة	الجريد	العرجون	الغصن	
546000	26250	168000	147000	204750	21000000

وبالتالي وزن مخلفات النخيل في الجزائر يقدر بـ (546000) طن سنويا بدون حساب الغمد والأشجار الميتة، تعتبر هذه كمية كبيرة والتراكم السنوي لهذه الأعداد سيتسبب في الكثير من المشاكل مثل التضيق المساحات الزراعية والمشاكل البيئية عند حرقها وفي نفس الوقت هي كمية مشجع للبحث عن طرق جديدة لاستغلالها وخاصة أنها تعتبر مصدر للكثير من المواد التي بإمكانها إحلال محل مواد أخرى صناعية مضرّة بالبيئة.

الفصل الثاني

مكونات الجنوسليلوز (السليلوز،

الهميسليلوز، الجنين)

تمهيد

في هذا الفصل سنتطرق إلى ألياف اللجنوسليلوز ونحاول التدقيق في بنيتها الفراغية ومكوناتها الكيميائية والتفصيل أكثر في بنية وخصائص ألياف السليلوز وطرق استخلاصه والعوامل المؤثرة فيها وكتمهيد لذلك:

الكتلة الحيوية (Biomass) هي عبارة عن مزيج معقد من المواد العضوية مثل الكربوهيدرات والدهون والبروتينات، إلى جانب كميات صغيرة من المواد الغير عضوية مثل الصوديوم والفسفور والكالسيوم والحديد [27]، يمكن أن تكون ذات أصل حيواني أو من أصل نباتي والتي هي محل بحثنا حيث يتم إنتاجها خلال تفاعل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مع الماء الذي تمتصه الجذور في وجود ضوء الشمس (التركيب الضوئي) [23]، وتشمل الأشجار (الخشب)، النباتات البرية والبحرية، الطحالب، المحاصيل الزراعية والخضار [24, 25].

الألياف هي المواد التي تأخذ شكل خيوط طويلة وذات أقطار صغير تتراوح ($3-10 \mu m$)، الألياف الطبيعية تتميز بالتفكك البيولوجي وامكانية الحصول عليها من مصادر متجددة، كما يمكن استخراجها بعدة طرق وتشمل ألياف ذات أصل حيواني مثل الصوف، خيوط العنكبوت أو من أصل معدنية مثل الأسبستوس (Asbestos) الذي يستخرج من الصخور الطبيعية، أما أهمها فهي ذات الأصل النباتي والتي سنقوم بالتوسع فيها بحكم أنها تعتبر هذه الألياف المصدر الأهم للسليلوز.

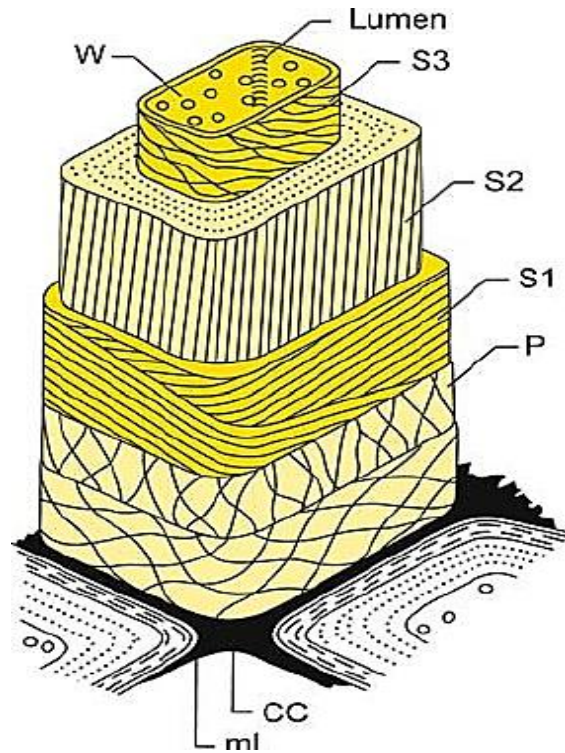
1.II. ألياف اللجنوسليلوز

الألياف النباتية أو المواد اللجنوسليلوزية هي عبارة عن بنى بيولوجية ذات استعمال واسع في المجال الصناعي نظراً لما تتمتع به من خصائص فيزيائية وميكانيكية عالية من صلابة وخفة الوزن وقلة التكلفة بالإضافة إلى أنها صديقة للبيئة لهذا فإن استغلال مخلفات النخيل يعد مهم جداً وسنوضح في العناصر القادمة بنية ومكونات هذه المخلفات.

1.1.II. بنية الألياف اللجنوسليلوزية

في الحقيقة هي المكون الأساسي لجدران الخلايا النباتية، وبالتالي فهي المكون الرئيسي للكتلة الحيوية النباتية بصفة عامة، من الناحية الهيكلية هي في شكل حزم مكونة من ملايين الألياف المجهرية ذات أبعاد ميكرومترية تسمى (micro-fibril)، هذه الأخيرة وحدتها الأساسية هي سلاسل السليلوز التي تكون مترابطة مع اللجنين والهميسليلوز [28, 29]، في الواقع تحتوي على فراغ مركزي محاط بجدار مشكل من عدة طبقات تختلف عن بعضها البعض في السمك، اتجاه الألياف الدقيقة، نسبة اللجنين، السليلوز والهميسليلوز الداخل في تركيبها، تتكون من الخارج إلى داخل الفراغ المركزي كالتالي:

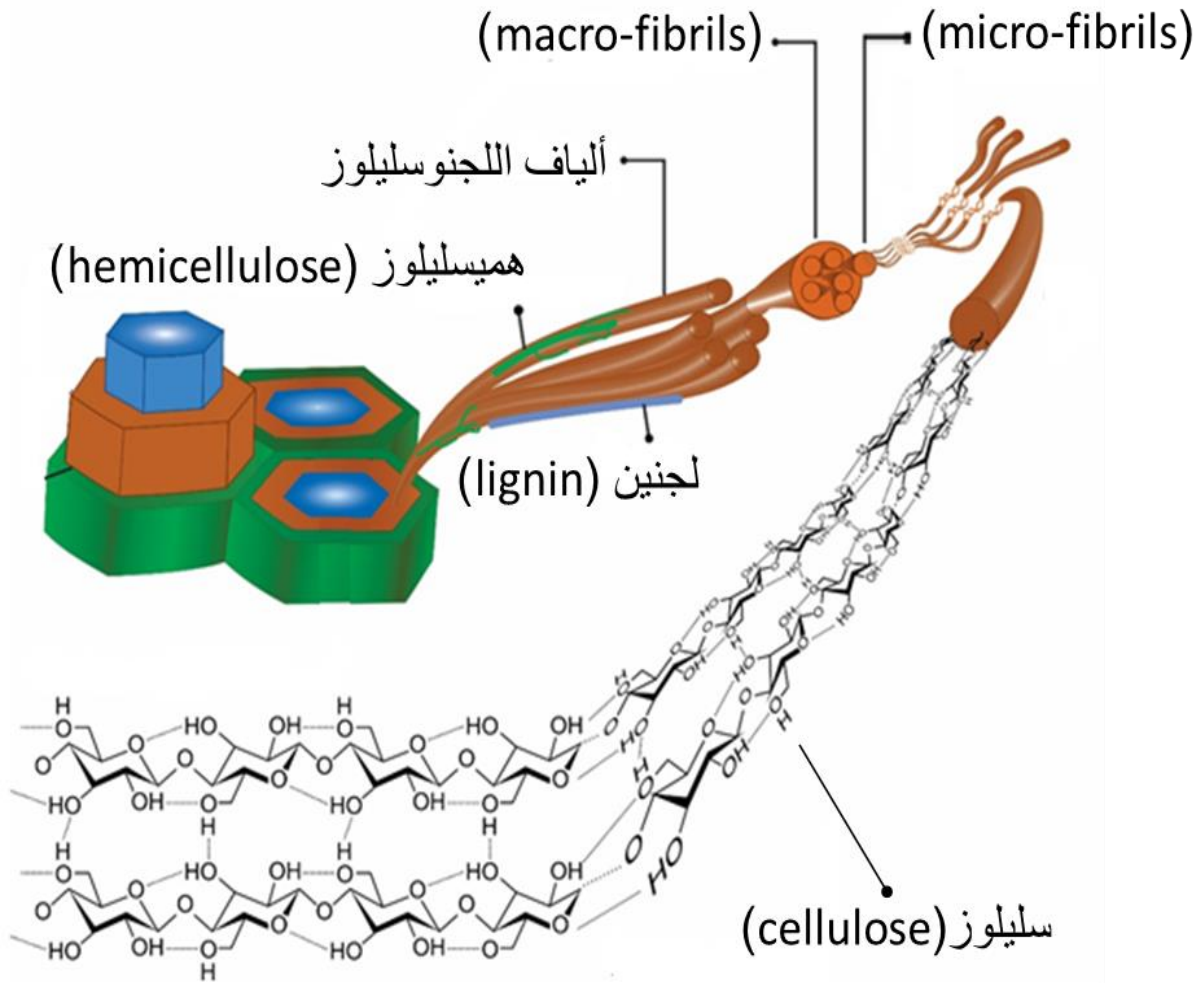
الجدار الأولي الخارجي (P-wall) رقيق يتراوح سمكه (100 – 200 nm)، الجدار الثانوي الداخلي (S-wall) مكون من ثلاث طبقات حيث الطبقتين (S_1, S_3) رقيق جدا أقل من (400 nm) الطبقة (S_2) سمكها أكثر من (5µm) وتحتوي النسبة الأكبر من إجمالي مكونات جدار الخلية على سبيل المثال في الخشب اللين تحوي على (80%) من كتلة الجدار الخلوي [32-30]، الشكل (6) يوضح ذلك.



الشكل 6: رسم تخطيطي لهيكل جدار الخلية النباتية: تجويف (lumen)، طبقات الجدار الثانوية (S3)، الجدار الأساسي (P)، الصفائح الوسطى (mL). [33, 32].

2.1.II. المكونات الكيميائية لألياف اللجنوسليلوز

تتكون الألياف اللجنوسليلوزية (Lignocellulose Materials) من ثلاث مكونات رئيسية وهي السليولوز، اللجنين والهميسليلوز كما هي موضحة في الشكل (7). تعتبر هذى المركبات الثلاثة الأكثر تواجد في الكتلة الحيوية النباتية [34]، تتراوح نسبة تواجدها ب: (40 – 60%) السليولوز، (10 – 25%) اللجنين، (20 – 40%) الهميسليلوز بالإضافة إلى ذلك تحتوي على كميات أصغر من الرماد (Ash)، المعادن والمواد المستخلصة (extracts) (البكتين، فينولات، الدهون)، البنية والتركيبية الكيميائية للجنوسليلوز تختلف وفقا لنوع النبات وعمره والجزء المستعمل (ساق، ورق..) ومنطقة النمو والمناخ [37-35].



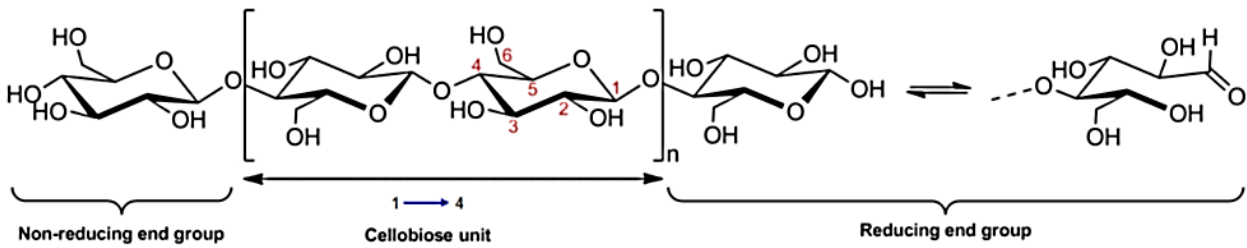
الشكل 7: رسم تخطيطي يوضح مكونات الألياف اللجنوسليلوز. [38].

3.1.II. السليولوز

هو أكثر البوليمرات الطبيعية وفرة على وجه الأرض [39, 40]، في الأونة الأخيرة اهتمت الكثير من الدراسات بإمكانية استخدام البوليمرات الطبيعية المتجدد مثل السليولوز ومشتقاته لإنتاج مواد كيميائية ذات قيمة عالية مثل: الوقود الحيوي و عدة أنواع من البوليمرات ذات خصائص جديد تحمل حلول عملية للكثير من المسائل العلمية وفي نفس الوقت صديقة للبيئة، وبالتالي يمكن ان تكون بديل طبيعي للمنتجات المشتقة من المواد البترولية الغير متجدد في الأصل [41-43]، يعتبر السليولوز المكون الأساسي لجدار الخلايا النباتية ولذلك يتواجد في كل المواد النباتية على شكل متعدد السكاريد (Polysaccharide) غير القابل للذوبان، تتفاوت نسبته حسب نوع وطبيعة النبات على العموم في القطن أكثر من (90%) أما باقي الهياكل النباتي ما بين (30-50%) الامر الذي يجعله ذو قيمة اقتصادية عالية. [44].

1.3.1.II. التركيبية كيميائية

هو عبارة عن بوليمر خطي متجانس مكون من تكرار جزيئات الجلوكوز التي تسمى أيضا D- (glucopyranose) تتحد هذه الأخيرة برابط كيميائية (بيتا-β) تسمى الرابطة الغليكوسيدية (-β(1→4)) تربط بين الكربون (C₁) للجزيئة الأولى والكربون (C₄) للجزيئة الثانية [46, 45] تقدر زاوية الرابطة (C-O-C) حوالي (116°) حيث كل جزيئين متقابلتين تكونا متعاكستين بـ(180°) وبالتالي تكون الرابطة بالتناوب تارة إلى الأسفل وتارة إلى الأعلى، أثناء التفاعل الكيميائي لتشكلها يُفقد جُزيء ماء لذلك تسمى جزيئات الجلوكوز المترابطة أيضا بـ (D-anhydroglucose) اختصاراً D- (AG)، فتكون الصيغة الجزيئية العامة كالتالي (C₆H₁₀O₅)_n [48, 47, 44, 31].



الشكل 8: البنية الكيميائية للسليولوز، (cellobiose) كوحدة هيكلية مكررة، النهاية المرجع والغير المرجعة، نظام الترقيم لذرات الكربون

كما هو موضح في الشكل (8) تحمل كل وحدة من (D-AG) المترابطة ثلاثة مجاميع من الهيدروكسيل (-OH) واحدة تشكل كحول أولي في الموضع (C₆) واثنين متجاورتين في الموضعين (C₃, C₂) تشكل كل واحدة كحول ثانوي. التموضع الفراغي لوحدات (D-AG) مهم جداً لتحديد نوع متعدد السكاريد (Polysaccharide) المتشكل، أظهر الفحص بـ (X-ray) و (NMR) أن الأنومير (Anomer) المكون للسليولوز من نوع (بيتا-β) ويسمى (β-D-glucose) ويكون فيه مجموعة (-OH) المحمولة على الكربون C₁ في نفس الوجه للحلقة مع الكربون C₆ لتكون هي وباقي المجاميع في الوضعية (equatorial)، بينما تأخذ حلقة الجلوكوز في السلسلة شكل الكرسي (C₁)⁴. [49, 50]

كما هو واضح في الشكل (8) يختلف السلوك الكيميائي لنهايتي السلسلة السليولوزية حيث الطرف المنتهي بالكربون C₁ تفتح جزيئة الجلوكوز له وتتحول الوظيفة الكحولية (-OH) إلى ألدهيد وتسمى بالنهاية المرجعة، أما الطرف المنتهي بالكربون C₄ يحمل مجموعة هيدروكسيل وتسمى بالنهاية الغير المرجعة [47].

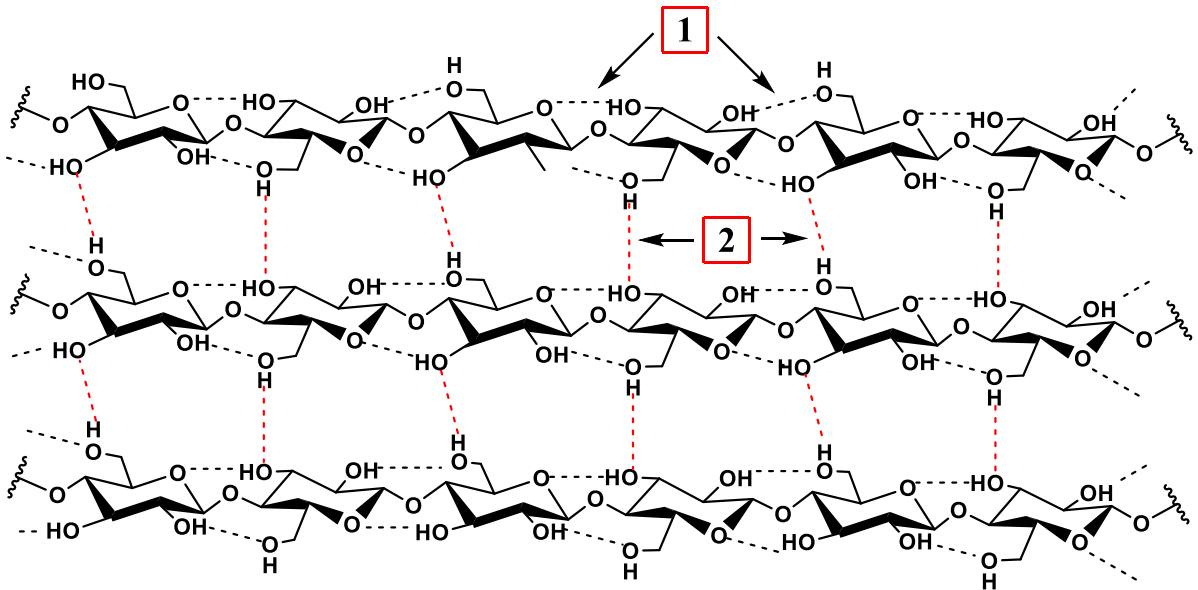
[48]

II.2.3.1. الروابط الهيدروجينية

ترابط وحدتين من (D-AG) تسمى معاً بـ (cellobiose) تحمل هذه الوحدة الثنائية 6 مجموعات هيدروكسيل و 3 ذرات أكسجين، وجود 6 مجاميع مانحة للرابطة الهيدروجينية و 9 مجاميع مستقبلة لها مع التموضع الفراغي للوحدات يعطي لألياف السليلوز القدرة على تشكيل نوعين من روابط هيدروجينية:

الأولى: بين جزيئات نفس السلسلة تسمى (intra-molecular)، تمنع هذه الروابط وحدات (D-AG) من الدوران حول الرابطة الغليكوسيدية مما يزيد في استقرار السلسلة كما تساهم في تكوين سلاسل خطية طويلة خالية من التفرعات. [51]

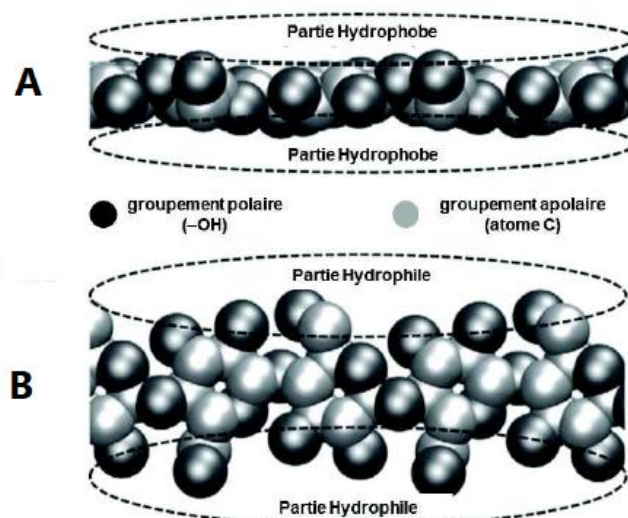
الثانية: بين سلاسل السليلوز (inter-molecular) لها دور مهم في الالتحام والتماسك بين الألياف فتسمح بتجمعها في شكل ألياف صغيرة جداً تسمى الألياف المجهرية (micro-fibrils) التي بدورها تتجمع في شكل ألياف أكبر (macro-fibrils) التي تدخل في تركيب جدار الخلية النباتية [52].



الشكل 9: رسم تخطيطي يوضح شبكة الروابط الهيدروجينية: (1) (intra-molecular) بين الجزيئات الغلوكوز، (2) (inter-molecular) بين السلاسل السليلوز.

يعتبر السليلوز مزدوج الألفة (Amphiphile) أي أنه يمتلك الخاصيتين معا كاره ومحب للماء كما في الشكل (10) [55-53]، لأن وجود مجموعات الهيدروكسيل في وضعية (equatorial) تجعل سلاسل السليلوز تمتلك خاصية محب للماء (Hydrophile) وعلى العكس من ذلك، فإن الاتجاه المحوري (axiale) للحلقة يجعل من سلاسل السليلوز تمتلك خاصية كارهة للماء (Hydrophobe) بسبب ذرات الهيدروجين للروابط (C-H)، الموجودة على المواضع المحورية للحلقة وبهذا تكون بنية جزيئات السليلوز

تمتلك تباين في الخواص، حيث تكون في شكل شرائط (ribbons) مسطحة مختلفة في القطبية على الجوانب [58-56].



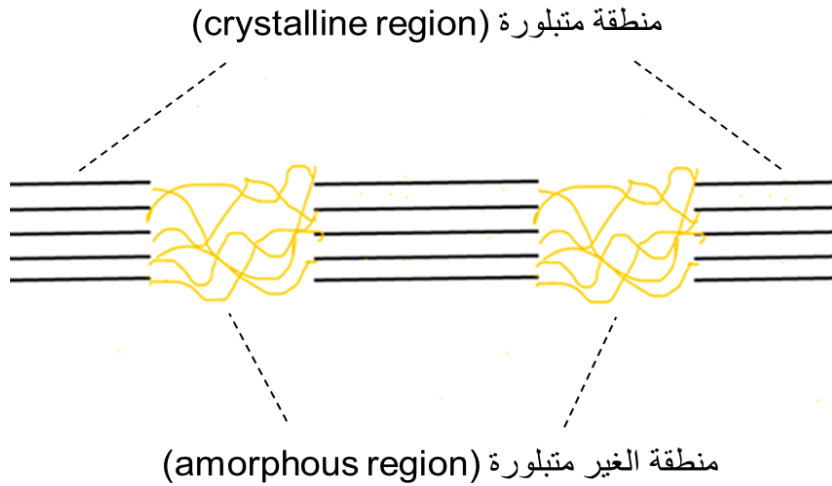
الشكل 10: خاصية ازدواج الألفة (Amphiphile) لسلاسل السليلوز (A) صورة جانبية (B) صورة من الأعلى [59].

3.3.1.II. البنية البلورية للسليولوز

أشارت الدراسات إلى أنه بناء على قوة وضعف الروابط الهيدروجينية فإن بنية الألياف الدقيقة للسليولوز (micro-fibrils) تتكون من منطقتين منطقة متبلورة (crystalline region) تتراص فيها السلاسل بشكل مُنظم وتكون المنطقة ذات ترتيب عالي، أما الثانية تسمى المنطقة الغير متبلورة (amorphous region) تكون أقل تراساً وترتيباً نتيجةً لوجود روابط هيدروجينية ضعيف في تلك المنطقة كما هو موضح في الشكل (11) [60, 61]، تختلف نسبة التبلور في السليولوز اعتماداً على مصدره وطريقة استخراجه حيث في الخشب (40%-50%) والقطن حوالي (90%)، الجدول (3) يوضح الاختلاف في درجة البلورة على حسب المصدر تم جمعها من عدة دراسات سابقة [61].

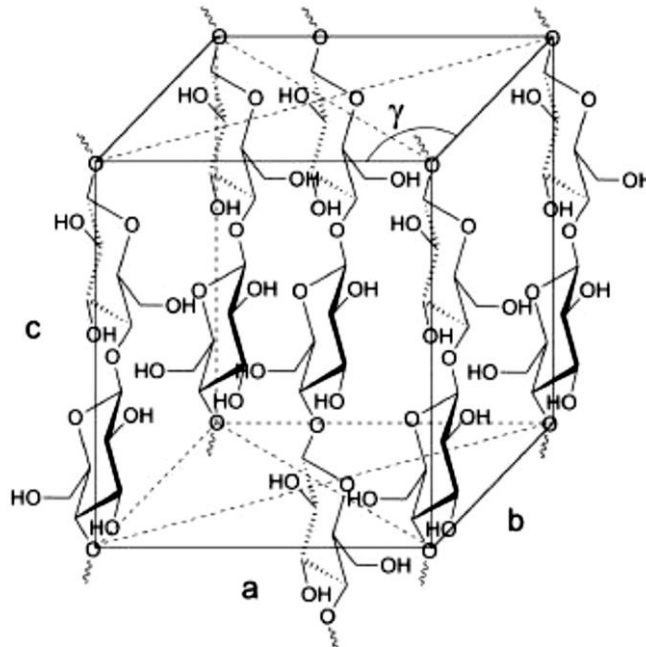
الجدول 3: مقارنة مؤشر التبلور للألياف السليولوز لعدة مصادر مختلفة.

المرجع	درجة التبلور (Crystallinity index)	المصدر
[62]	47.5%	غمد أوراق جوز الهند
[63]	50%	قصب السكر
[64]	64.4%	ألياف الأغاف (Agave fibers)
[65]	69.6%	قش الصويا (Soy hulls)
[66]	73.91%	السليولوز التجاري
[67]	77.8%	الرتم الشائع (Retama Reatam)



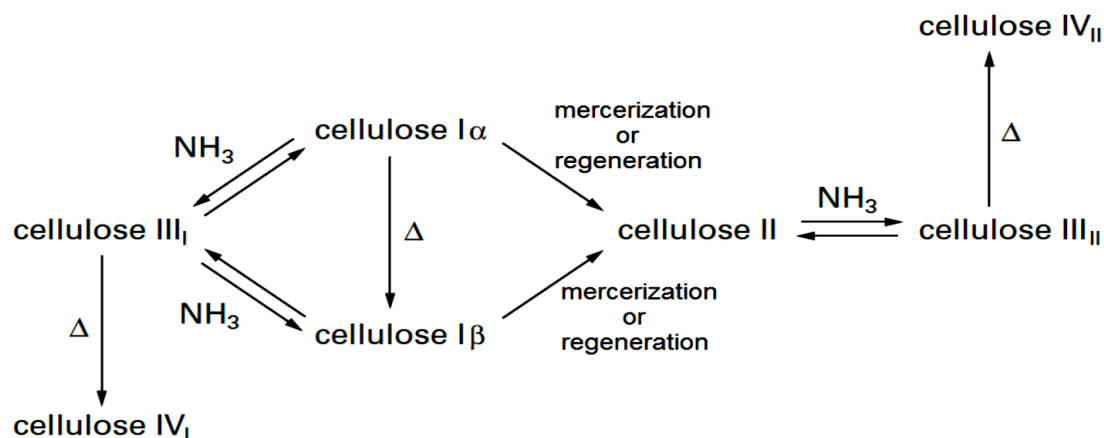
الشكل 11: رسم تخطيطي يوضح المناطق المتبلورة وغير المتبلورة في الألياف للسليولوز [68].

كمية المجاميع المانحة والمستقبلة للرابطة الهيدروجينية تسمح بتشكيل العديد من شبكات الربط الهيدروجينية وبالتالي فإنه يوجد عدة أنواع من الشبكات البلورية المختلفة، حيث أشارت الدراسات إلى أن البنية البلورية للسليولوز تستطيع أن تتبلور في أربع أنواع رئيسية (I، II، III، IV)، السليولوز (I) هو الأكثر وفرة في الطبيعة ويتواجد في شكلين (α ، β) كما تجدر الإشارة إلى أن البنية البلورية للسليولوز النباتي هي ($I\beta$) وتكون وحدة الخلية فيها كما يلي [69]:



الشكل 12: رسم توضيحي للبنية البلورية للسليولوز ($I\beta$)

الانواع الأخرى للتبلور (II، III، IV) يمكن الحصول عليها من خلال المعالجات الكيميائية وهي موضحة في الشكل (13) حيث تتسم البنى البلورية لكل نوع من السليولوز بمواصفات محددة لوحدة الخلية كما في الجدول (4) [70, 50]



الشكل 13: رسم تخطيطي للتحويلات المحتملة للسليولوز عن طريق المعالجة الكيميائية [51].

الجدول 4: موصفات وحدة الخلية لمختلف أنواع السليولوز

type	Maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Angles (°)			auteur
					α	β	γ	
I _α	Triclinique	0.593	0.674	1.036	67	117	99	[71]
I _β	Monoclinique	0.801	0.817	1.036	90	90	97.3	[70]
II	Monoclinique	0.801	0.904	1.036	90	90	117.1	[72]
III	Monoclinique	1.025	0.778	1.034	90	90	122.4	[73]
IV	Monoclinique	0.801	0.812	1.034	90	90	120	[74]

4.3.1.II. درجة البلمرة (degree of polymerization)

في حالة البوليمرات العادية درجة البلمرة تعرف على أنها عدد المنومرات المرتبطة مع بعضها البعض لكن في حالة الجزيئات الضخمة (Macro-molecule) يختلف الحال لأنها تكون في شكل شبكة ثلاثية الأبعاد وبالتالي يصعب تحديد طول السلسلة أو الكتلة المولية وبالتالي يصعب تحديد درجة البلمرة، ولوصف عينة البوليمير يتطلب تحديد متوسط درجة البلمرة ومتوسط الكتلة المولية، حيث متوسط درجة البلمرة يمثل متوسط عدد الوحدات المكونة للبوليمير في حالة السليولوز، هي متوسط عدد وحدات D-(anhydroglucose)، التي كتلتها المولية (162.14 g/mol).

لتحديد قيمة متوسط درجة البلمرة للسليولوز من الضروري اذابته في مذيب مناسب، يمكن أن يغير هذا الذوبان الهيكل أو حتى يخفض من طول السلسلة، ثم تحديد متوسط درجة البلمرة من خلال قياس اللزوجة، هناك عوامل يمكن ان تؤثر على قيمتها هي مصدر السليولوز وطريقة استخلاصه وتنقيته والمذيب المستعمل على العموم **الجدول (5)** يوضح الاختلاف في درجة البلمرة على حسب المصدر تم جمعها من

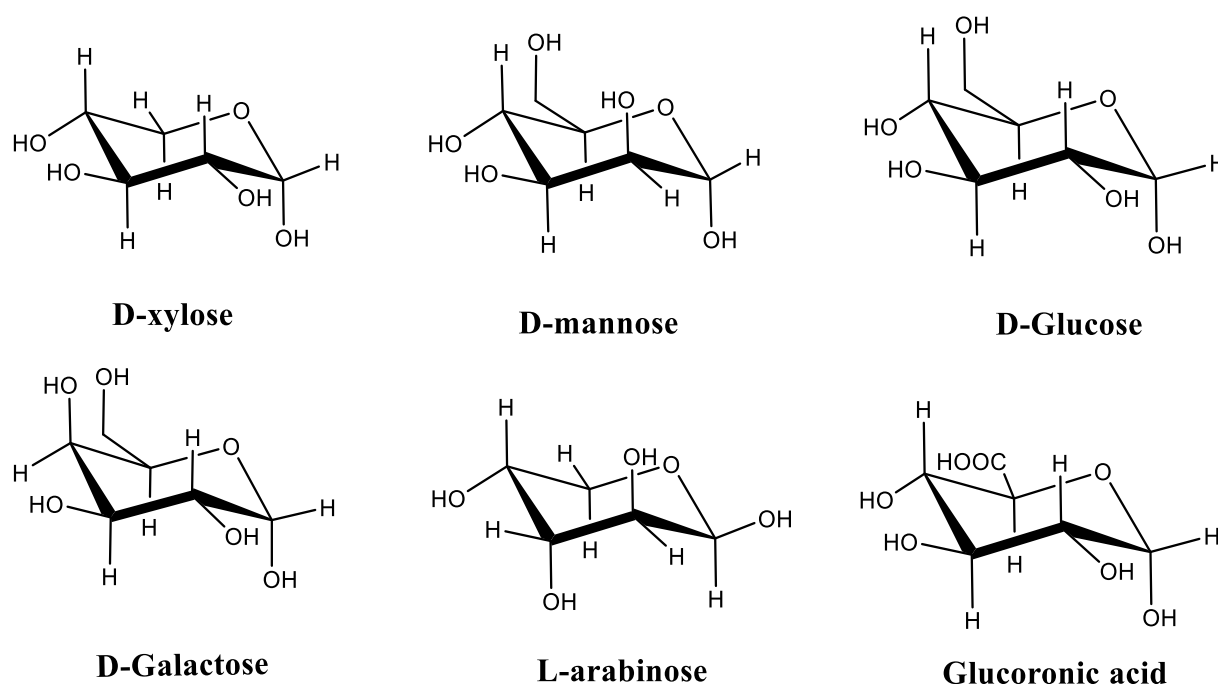
عدة دراسات سابقة، لدرجة البلمرة تأثير كبير على الخصائص الميكانيكية والبيولوجية، ذوبانية السليولوز، وكفاءة التحلل الحمضي له [47, 49, 51, 75].

الجدول 5: درجة البلمرة للسليولوز مستخرج من مصادر مختلفة [33, 76]

المصدر	درجة البلمرة (DP)
الطحالب فالونيا (Valonia ventricosa)	27000-20000
القطن الأصلي (Coton natif)	15000-8000
الخشب (bois)	10000-8000
سليولوز بكتيري (bacterial)	6000-2000
قطن معالج	5000-1000
الخشب منزوع اللجنين (bois délignifié)	1500-1000
السليولوز الرايون (rayon)	800-600
السليولوز مجدد (regenerated)	500-250
السليولوز (microcrystalline)	250-200

4.1.II الهميسليلوز

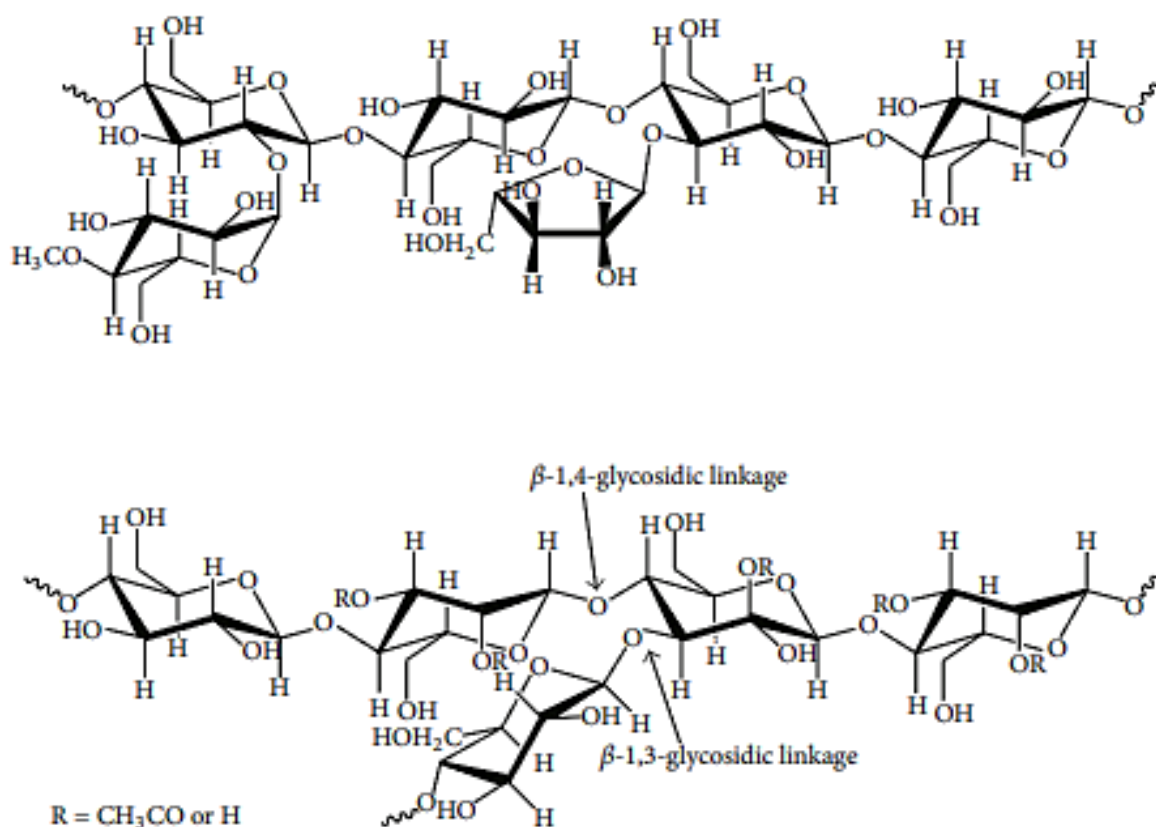
هو بوليمير متفرع ينتمي إلى عائلة متعدد السكاريد (Polysaccharide) الغير متجانسة حيث يتشكل هيكله من وحدات سداسية الحلقة (C6: Hexosanes) وأخرى خماسية الحلقة (C5: Pentosans) وبالتالي فهو يحتوي على عدة أنواع من الوحدات الشكل (14)، يمتلك الهميسليلوز عدة هياكل متنوعة نتيجة لاختلاف ترتيب ونوع وحدات السكر والتفرعات وتشمل البوليمرات التالية (arabinoxylan, galactomannan, xyloglucan·xylam,) الشكل (15)، الملحق (1) [77].



الشكل 14: بعض الوحدات المكونة للهميسليلوز

يعتبر الهميسليلوز من المكونات الرئيسية لألياف اللجنوسليلوز حيث يكون في ترابط مباشر مع السليولوز واللجنين ويلعب دورًا أساسيًا في الحفاظ على بنية جدار الخلية منظمه بربط ألياف السليولوز معًا، كما يمتلك بنية غير بلورية تتحلل حرارياً فيما بين (180-350°C)، درجة البلمرة (DP) له أقل من مثيلتها في السليولوز وتتراوح بين (50-300)، ذواب في الماء يميل للتصلب عند التجفيف ويمكن استخلاصه باستعمال المحاليل القاعدية [44, 78, 79].

الفرق الرئيسي بين الهميسليلوز والسليولوز هو غياب روابط الهيدروجين وأن هناك عدد معتبر من المجموعات الكربوكسيلية التي تتواجد كمجموعة كربوكسيل أو كإسترات أو حتى كألاح في الجزيء الروابط الرئيسية بين وحداته هي روابط الإيثر (ether bond) مثل التي بين الغلوكوز والفراكتوز [80].

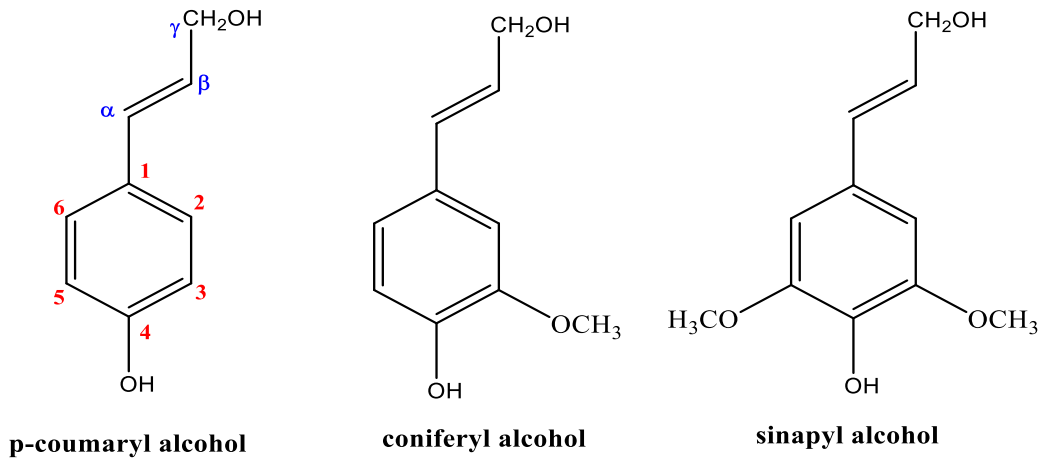


الشكل 15: مثال على البنية الكيميائية للهميسليلوز (xylan)، (glucomannan) [81, 82]

5.1.II. اللجنين

يعتبر اللجنين بوليمر عطري غير متبلور يتواجد في شكل شبكة معقدة ثلاثية الأبعاد، تتكون من ثلاث

وحدات رئيسية موضح في الشكل (16):



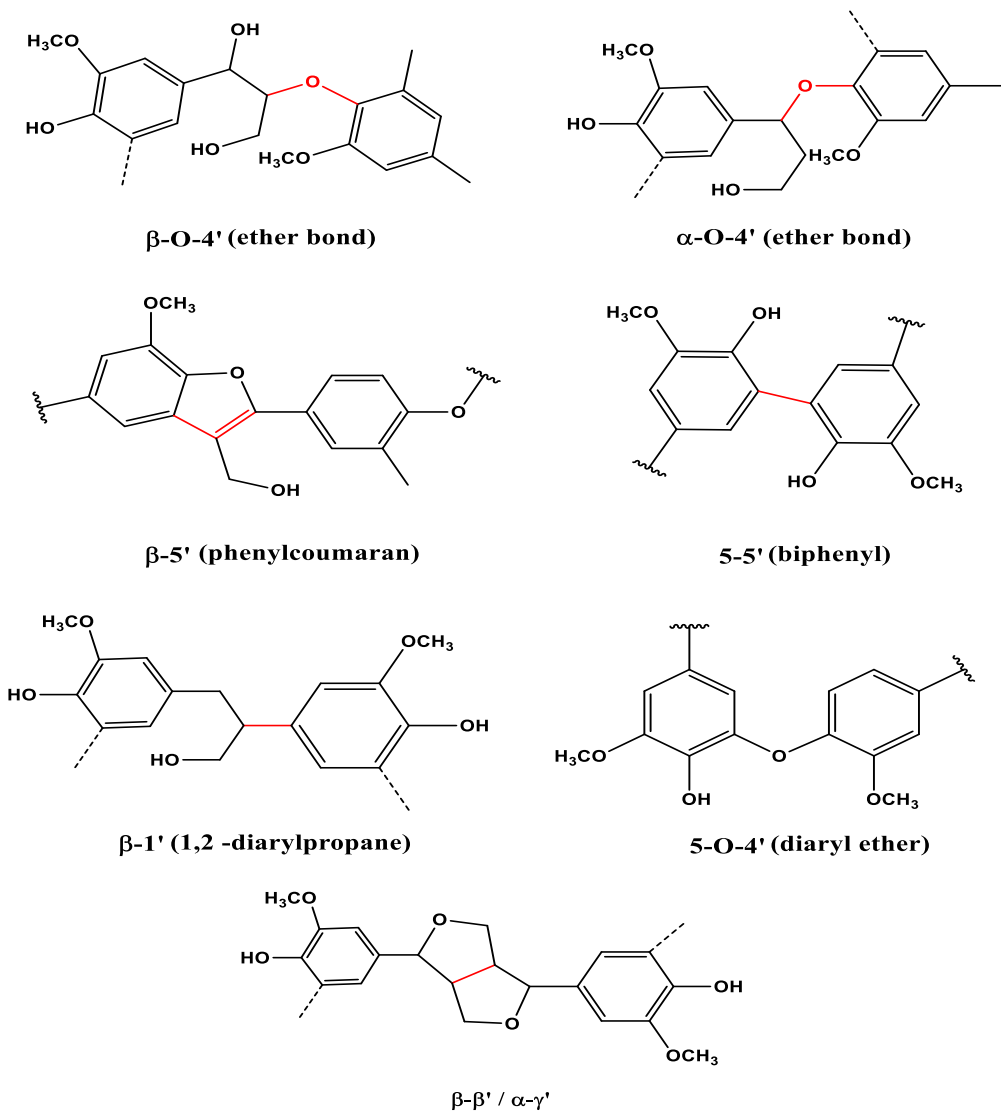
الشكل 16: التركيبة الكيميائية للوحدات الأولية للجنين [83].

كل وحدة تتكون من حلقة (phenol) مع سلسلة جانبية (propanol-1) وغالبا ما تسمى بوحدات (phenylpropane) أو (C_9) لاحتوائها على 9 ذرات كربون، كما تملك جميع الوحدات مجموعة هيدروكسي (-OH) في الموضع (C_4) من الحلقة وتختلف عن بعضها في عدم أو وجود مجموعة أو مجموعتين من ميثوكسي (Methoxy) في إحدى المواضع (C_3, C_5)، يطلق على كربونات السلسلة الجانبية (α, β, γ) يرتبط الكربون (C_α) مع حلقة الفينول، الوحدات الثلاثة موضحة في الشكل (16) [83].

1.5.1.II. البلمرة وتجمع وحدات اللجنين

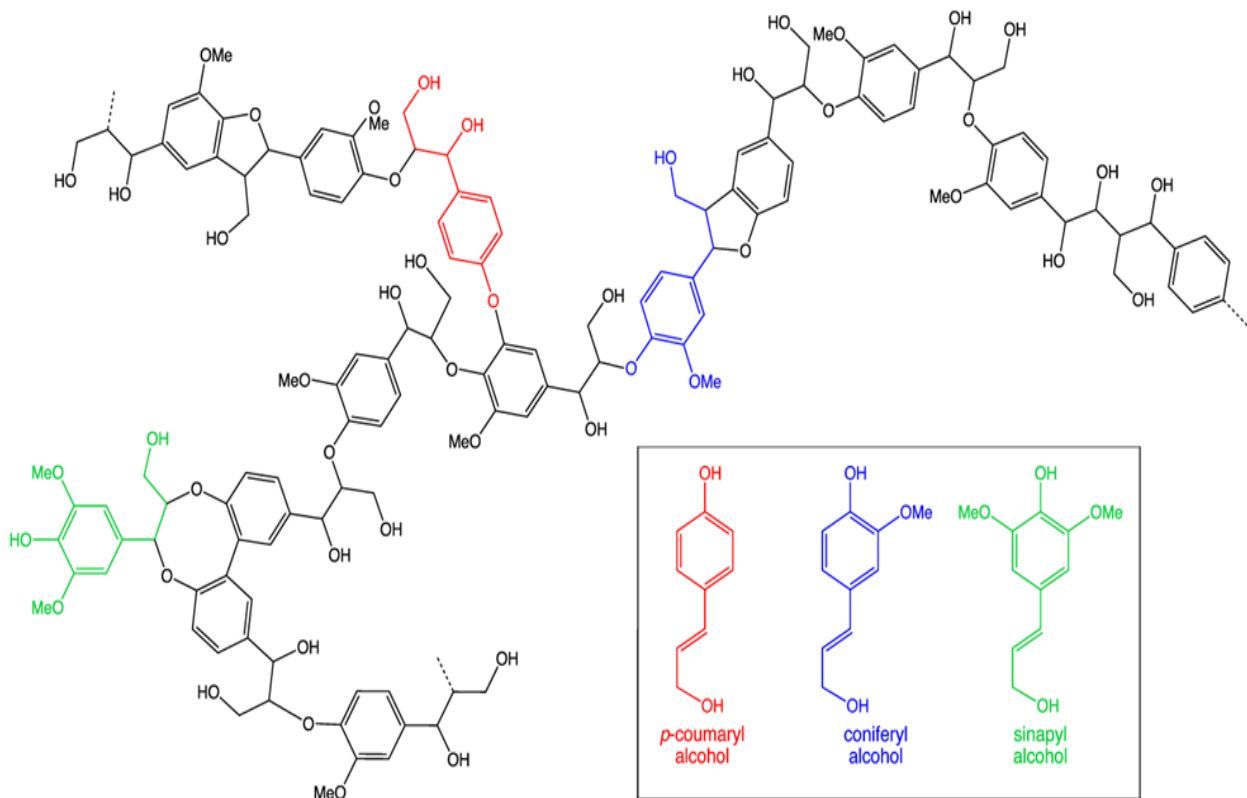
تم اقتباس هذه الدراسة التوضيحية لعملية انتاج اللجنين (lignification) من دراسة سابقة [84] وهي عملية كيميائية تسمى الاقتران التأكسدي لمركبات (phenylpropane) تعمل على اضافة المركبات المتاحة منها إلى البوليمر (اللجنين) [85, 86]، تحدث الأكسدة لوحدات اللجنين كنتيجة لانتقال كثافة الإلكترون الغير مزدوج في أربع مواضع محدد وهي: ($C_1, C_3, C_5, O-4'$) على مستوى حلقة الفينول والموضع (C_β) من الألكيل المرتبط بها الأمر الذي ينتج هيكل رنيني (resonance structures). يتم نزع الهيدروجين (dehydrogenation) من تلك الهياكل بواسطة انزيم بيروكسيدياز (peroxidases) الذي يستخدم كمستقبل للإلكترونات والقادر على إزالة البروتون من الهيدروكسيل الفينولي (phenolic hydroxyl) مشكلاً جذر حر مستقر بالرنين [86]، لكاز (laccase) هو انزيم مرتبط أيضاً بالتصنيع الحيوي للجنين [87]. بعد تشكل الجذر الفينوكسي (phenoxy radicals) يستقل التفاعل عن الانزيم ويصبح بلمرة جذرية عشوائية (radical polymerization) عن طريق مواقع التفاعل [86]، بشكل عام يمكن أن يكون اقتران وحدات اللجنين بواسطة روابط الأثير ($\beta-O-4'$, $4-O-5'$, $1-O-4'$)، أو بواسطة روابط (C-C) ($5-5'$, $\beta-5'$, $\beta-\beta'$, $\beta-1'$) [88]. وأكثر تلك المواقع تفاعلاً هي ($\beta-O-4'$) (aryl-ether) وهي السائدة في اللجنين تشكل ما يقارب (50%) من الروابط البينية في الخشب اللين

(softwoods) و(60%) في الخشب الصلب (hardwoods) [89]، الشكل (17) يوضح بعض هذه الروابط.



الشكل 17: الروابط الموجودة في بنية اللجنين [88].

في الحقيقة تبدأ بلمرة اللجنين مع ارتباط جذرين أحاديين وتستمر في ربط الوحدات الجذرية المتاحة لينتج البوليمر النهائي، يفسر هذا المفهوم بعض الخصائص التركيبية والبنائية للجنين على الرغم من اقتراح نموذج آخر لبلمرة اللجنين القائم على الارتباط بالبروتين [90, 91]، لم يتم قبول بالفكرة بالكامل من قبل المجتمع العلمي نظرًا لعيوبها [92]، ثبت من خلال الدراسات أن التصنيع الحيوي للجنين يتم على حسب احتياجات النبات ويمكن أن تختلف تركيبية وبنية اللجنين عن طريق تغيير جيناته وبالتالي مسار التصنيع الحيوي [93]، ويمكن للنباتات دمج وحدات أخرى في اللجنين على سبيل المثال (coniferyl ,sinapyl acetates) [94]، الشكل (18) يوضح مثال على بنية اللجنين [82, 95]



الشكل 18: مثال للبنية الكيميائية للجنين وترابط الوحدات المشكلة له.

اللجنين هو ثاني أكثر البوليمرات الحيوية وفرة في الطبيعة ويمثل ما يقرب من (30%) من النباتات [96]. إن وجوده في جدار الخلية له أهمية كبيرة للنبات: (1) يوفر صلابة وقوة لجدار الخلية، (2) يعطي الدعم الميكانيكي لجميع أجزاء النبات، (3) يعتبر كاره للماء وبالتالي يدعم الأوعية في نقل المياه والمواد المذابة يكون في شكل غلاف لها (4) يحمي النبات ضد مسببات الأمراض [97] يرتبط اللجنين بالمكونات الهيكلية الأخرى لجدار الخلية، السليولوز والهميسليلوز عن طريق الروابط التكافؤية لتشكيل البنية المعقدة (اللجنين - الكربوهيدرات) [98, 86].

6.1.II الروابط والوظائف الكيميائية للمواد اللجنوسليلوزية

1.6.1.II الروابط الكيميائية

تم اقتباس هذا الجزء من خلال دراسات سابقة لمواد اللجنوسليلوز [99]. وذلك بغرض التعرف على الروابط الكيميائية لها لما في ذلك من أهمية في عملية فصل مكوناتها وتحديد نقاوتها بعد الاستخلاص، تم تحديد أربع أنواع مختلفة من الروابط وهي

- ❖ روابط الإيثر (ether bond)
- ❖ روابط الاستر (ester bond)
- ❖ كربون - كربون (C-C)
- ❖ الروابط الهيدروجينية (hydrogen bonds)

تتواجد هذه الروابط في شكلين روابط داخلية: داخل البوليمرات الرئيسية للجنوسليلوز (السليولوز، اللجنين، الهيميسليلوز) تسمى بـ (intra-polymer linkages) وقد تطرقنا إليها سابقاً، روابط خارجية: بين تلك البوليمرات تسمى بـ (inter-polymer linkages) كل الروابط موضح في الجدول (6)، حيث نميز وجود روابط هيدروجينية بين البوليمرات الثلاثة وروابط إيثر بين اللجنين ومتعدد السكاريد (polysaccharides) ولا يزال غير مؤكد هل هي مع السليولوز أو مع الهيميسليلوز بالإضافة إلى وجود روابط استر بين الهيميسليلوز واللجنين. الترابط الهيدروجيني بين الهيميسليلوز والسليولوز لا يتوقع أن يكون قوياً نظراً لأن الهيميسليلوز يفتقر إلى المجموعة الوظيفية للكحول الأولي خارج حلقة بيرانوز (pyranoside ring) [100].

الجدول 6: نظرة عامة على الروابط الموجودة في بنية ألياف اللجنوسليلوز [100].

روابط داخلية لمختلف البوليمرات (intra-polymer linkages)	
الجنين، الهيميسليلوز	روابط الإيثر (ether bond)
الجنين	كربون-كربون (C-C)
السليولوز	روابط الهيدروجينية (hydrogen bonds)
الهيميسليلوز	روابط الاستر (ester bond)
روابط خارجية بين مختلف البوليمرات (inte-rpolymer linkages)	
- السليولوز - الجنين / الهيميسليلوز - الجنين	روابط الإيثر (ether bond)
الهيميسليلوز - الجنين	روابط الاستر (ester bond)
- السليولوز - الهيميسليلوز / الهيميسليلوز - الجنين - السليولوز - الجنين	روابط الهيدروجينية (hydrogen bonds)

2.6.1.II. الوظائف الكيميائية

تحديد الوظائف الكيميائية الداخلة في تركيبة المواد اللجنوسليلوز مهم جداً من أجل تحديد أنواع الروابط الموجودة وبالتالي اجراء المعالجات اللازمة والتحكم في التفاعلات بدقة، بالإضافة إلى ضمان عدم وجود تفاعلات ونواتج جانبية، الجدول (7) يوضح المجموعات الكيميائية المتواجدة في اللجنين، السليولوز، الهيميسليلوز.

الجدول 7: الوظائف الكيميائية لمكونات اللجنوسليلوز.

المجموعة الوظيفية	اللجنين	السليولوز	الهميسليلوز
الحلقة الأروماتية	×		
مجموعة هيدروكسي	×		
كربون-كربون	×		
رابطة الايثر	×	×	×
رابطة الاستر			×
الروابط الهيدروجينية*		×	×

* الرابطة الهيدروجينية ليست مجموعة وظيفية ومع ذلك فإن لها علاقة بقابلية الذوبان وتفكيك ألياف اللجنوسليلوز.

2.II. المصادر الرئيسية للسليولوز

يمكن الحصول على السليولوز من مجموعة واسعة من النباتات والحيوانات والبكتيريا كما ذكرنا في القسم السابق فإن المصدر مهم جدًا لأنه يؤثر على أبعاد وخصائص السليولوز المستخرج، في هذا القسم سنذكر أهم المصادر المختلفة لألياف السليولوز.

1.2.II. الألياف النباتية

تمت دراسة مجموعة متنوعة من الألياف النباتية بهدف استخراج السليولوز منها وشملت: الخشب، قشر الأرز (rice husk)، القنب (hemp)، الكتان (بذر الكتان) (flax)، القناب (kenaf)، وقشر جوز الهند (coconut husk) [101]. كما تم استخدام ألياف القطن كمصدر عالية الجودة وذلك لانخفاض المكونات الغير سليولوزية فيه [102]. يتطلب استخلاص السليولوز عدة مراحل كيميائية وفيزيائية تعمل على إزالة كل المواد الأخرى المرافقة له في الألياف.

2.2.II. الطحالب

بعد عدة دراسات تم اعتبار الطحالب بمختلف أنواعها كمصدر للسليولوز على سبيل المثال تم استخلاص السليولوز من [103, 104]:

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

وقد أظهرت اختلاف في خصائص وأبعاد ألياف السليلوز المعزول حسب نوع الطحالب، الألياف المستخلصة من لفالونيا (Valonia) تكون في شكل أجزاء مربعة ($20 \times 20nm$) ونوع تبلورها (I_{α})، أما المستخرجة من (M. denticulate) تكون على شكل مقاطع عرضية مستطيلة ($(20 - 30) \times 5nm$) ونوع تبلورها (I_{β}) [105, 106].

3.2.II. البكتيريا

يتم التصنيع الحيوي للسليولوز البكتيري (BC) من خلال عمليات الأيض الأولية (primary metabolic) لأنواع معينة من البكتيريا في ظروف مدروسة أكثر أنواع البكتيريا استخداما هي (*Gluconacetobacter xylinus*)، السليولوز الناتج يكون ذو طبيعة هلامية سميكا يملك طبقة حيوية في السطح ملامس للهواء ويحتوي في الداخل على كمية كبيرة من الماء، هيكله متماسك إلى حد ما.

لإنتاج (BC) عمليا يتم زراعة البكتيريا في ظروف متحركة أو ساكنة عند درجة حرارة (-32°C) بإضافة معلق البكتيريا بنسبة مناسبة إلى الوسط المغذي وعادة ما يستخدم (-Schramm Hestrin) الذي يحتوي على ($20g/l$) الجلوكوز، ($5g/l$) خلاصة الخميرة، ($5g/l$) (bactopeptone)، ($2.7g/l$) فوسفات ثنائي الصوديوم، ($1.75g/l$) حمض الستريك [107].



الشكل 19: السليولوز البكتيري [107].

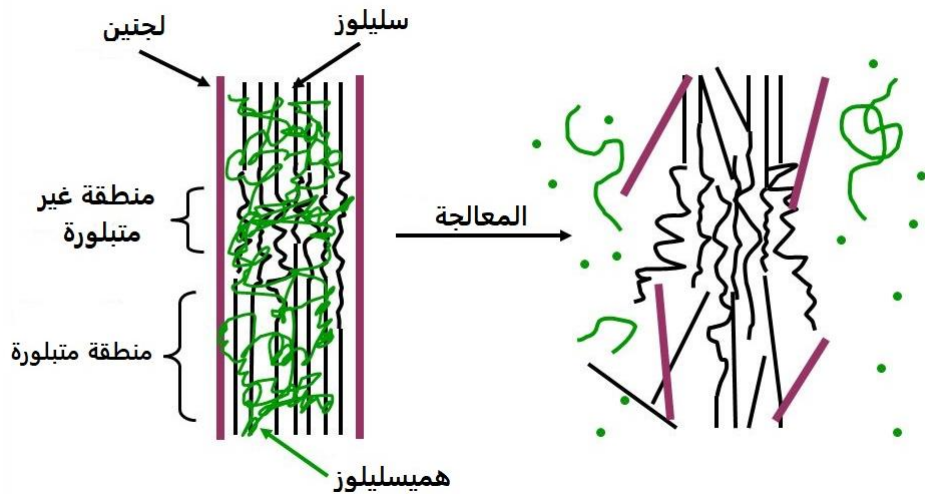
يختلف السليولوز البكتيري في الخصائص عن غيره حيث درجة البلمرة (DP) عادة ما تكون بين (2000-6000) أما عن نوع التبلور (I_{α})، كما يتميز بالناقاوة العالية والقوة وقابلية للتشكيل وله قدرة أكبر على الاحتفاظ بالماء مقارنة بالسليولوز النباتي وذلك لخلوه من اللجنين والهميسليلوز وباقي المواد التي تكون مرافقة للسليولوز النباتي ومع ذلك لهما نفس البنية الجزيئية [46, 51, 108].

3.II. استخلاص السليولوز من ألياف اللجنوسليلوز

استخلاص السليولوز من النبات هي عملية يتم عزلها نهائياً عن كل المواد المرافقة له في جدار الخلية النباتية والتي تكون مترابطة معه بشكل مباشر أو غير مباشر، طرق استخلاص السليولوز متعدد ومختلفة وتحوي على العديد من الخطوات تجمع بين المعاملات الفيزيائية (الميكانيكية) والكيميائية بالإضافة إلى البيولوجية، تعتمد في ذلك على عدم تأثر ألياف السليولوز بتلك المعالجات، ومع التطور العلمي تم التركيز على إيجاد تقنيات جديد مع الأخذ بعين الاعتبار العوامل الرئيسية التالية [109-111]:

- ❖ تجنب تحلل أو فقدان الكربوهيدرات والمحافظة على البنية الأساسية للسليولوز
- ❖ تحسين المردود والمحافظة على أعلى درجة نقاوة ممكنة بغض النظر على أصل الكتلة الحية
- ❖ إمكانية معالجة أكبر كمية ممكنة من المواد الأولية.
- ❖ تقليل التكلفة الاقتصادية بتخفيض تكلفة المعدات والطاقة المستهلكة
- ❖ إيجاد طرق صديقة للبيئة بالتقليل من النفايات الكيميائية السامة
- ❖ توافق خطوات المعالجة مع بعضها البعض وتجنب تكوين المنتجات الثانوية (byproducts)
- ❖ رفع كفاءة الفصل إلى أعلى قيمة ممكنة

الهدف الرئيسي لمختلف طرق استخلاص المواد المتجدد من الكتلة الحيوية واللجنوسليلوز هو تجزئة واذابة وفصل مكوناتها الرئيسية المرافقة (اللجنين، الهميسليلوز) الشكل (20) يوضح ذلك [112, 113].



الشكل 20: تفكيك اللجنوسليلوز إلى سليولوز و هميسليلوز واللجنين.

تعد بنية ألياف اللجنوسليلوز العقبة الرئيسية لكل طرق المعالجة كما تم التوضيح سابقاً فهي تمتلك بنية هرمية معقدة تكون فيها الألياف السليولوز مع الهميسليلوز في شكل شبكة تملأ مساحاتها الفارغة باللجنين، [114, 115]. في الحقيقة تؤثر عدة عوامل: فزيائية، كيميائية، هيكلية وتركيبية على عملية الاستخلاص وتشمل:

1.3.II. تأثير مساحة السطح التي يمكن الوصول اليه

أشارت عدة دراسات إلى وجود علاقة كبيرة بين مساحة السطح التي يمكن للمواد الكيميائية الوصول إليها وكفاءة الاستخلاص ونقصد هنا مساحة سطح ألياف اللجنوسليلوز المراد معالجتها، ويشمل السطح الخارجي المرتبط بحجم المادة الأولية والسطح الداخلي المرتبط بعدد وحجم المسام والبنية الوعائية لألياف السليلوز، زيادة مساحة السطح الكلي بصفة عامة تؤدي إلى زيادة في إمكانية الوصول وبالتالي زيادة كفاءة الاستخلاص [116].

2.3.II. تأثير درجة التبلور

كما ذكرنا سابقا السليلوز يحتوي على مناطق متبلورة وهي الأكبر (تمثل 2/3 من إجمالي السليلوز) وأخرى غير متبلورة وهي الجزء الذي يتحلل بسهولة مقارنة بجزء المتبلور [117]، وبالتالي زيادة درجة البلورة ويعني زيادة في درجة البلورة الأمر الذي يؤدي إلى تماسك ألياف السليلوز ونقص إمكانية وصول المواد الكيميائية وبالتالي انخفاض كفاءة التحلل والاستخلاص بصفة عامة [118, 119].

3.3.II. تأثير اللجنين

اللجنين هو مسؤول عن صلابة البنية فيمنحها مقاومة للمواد المضافة ويمنعها من التضخم (swelling) الذي يعد الخطوة الأولى للتفكك والذوبان، كما يعد غلاف شديد المقاومة يعيق وصول المواد الكيميائية والانزيمات إلى السليلوز والهميسليلوز مما يقلل من كفاءة التحلل والاستخلاص ولذلك يجب نزع اللجنين (delignification) لضمان استخلاص السليلوز [120].

4.3.II. تأثير الهميسليلوز

الهميسليلوز هو عبارة عن حاجز يغطي ألياف السليلوز ويحميها من التحلل، وقد تبين أن إزالته يزيد من متوسط حجم المسام في المادة الخام وبالتالي الزيادة في إمكانية الوصول [116, 121]، كما تعد درجة الأسئلة (Degree of acetylation) فيه عامل مهم نتيجة وقوع ترابط بين مجموعات الأسيتيل (acetyl groups) واللجنين مما يزيد في مقاومة البنية اللجنوسليلوزية لعملية الاستخلاص [117].

4.II. أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز

1.4.II. المعالجة الفيزيائية

تهدف المعالجة الفيزيائية إلى تقليل حجم الجسيمات، درجة البلورة والبلورة بالإضافة إلى كمية النفايات الكيميائية، وزيادة في مساحة السطح الخاص (specific surface area) والكثافة الظاهري (bulk density) الأمر 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 امواج

المايكرويف والفوق صوتية، المعالجة الميكانيكية ونقصد بها تقطيع وطحن المادة الخام يكون الحجم بعد التقطيع حوالي (10-30mm) وتنخفض إلى بعد الطحن (2-0.2mm) الجدول (8) يوضح بعض الطرق.

الجدول 8: أمثلة مختارة من دراسات سابقة المتعلقة بالمعالجة الفيزيائية.

المرجع	كفاءة العملية	ظروف المعالجة	اسم العملية	نوع المادة الخام
[122]	المعالجة الميكانيكية لها دور مهم في إزالة اللجنين من البنية قلل الطحن الكروي مؤشر التبلور وكان السبب في زيادة الإنتاج	درجة الحرارة (180C ⁰) وقت الطحن: (20min)	طاحونة كرات (Ball) (milling)	القيصوب الأسترالي (Phragmites) (australis)
[123]	تقلل المعالجة (rod-milling) من الاستقرار الحراري للهميسليلوز والسليولوز واللجنين في التحلل الحراري بشكل أكثر فعالية من الطحن بالمطرقة	وقت الطحن: (30-) (240min)	طاحونة كرات (Ball) (milling) مطحنة المطرقة (Hammer) (milling)	قش القمح (Wheat) (straw)
[124]	قلل وقت المعالجة من 4-2 ساعات إلى 30 دقيقة فقط. هي طريقة صديقة للبيئة ولها كفاء كبيرة في نزع اللجنين والمواد الشمعية.	قوة التشييع (360W) وقت التشييع: (30min)		طحالب (Gelidiella) (Acerosa)
[125]	يزيد في إنتاج الغاز الحيوي كما يزيد في كفاءة التحلل المائي والانزيمي للبنية	قوة التشييع (-)87.5 (350W) وقت التشييع: (-)15 (30min)	فرن ميكرويف منزلي	قرنبيط (Cauliflower) الكرنب (Cabbage)
[126]	تساعد على إنتاج نانو سليلوز بحجم أقل ودرجة بلورة عالية بالإضافة إلى مردود كبير	القوة (-)0 (1000W) الوقت: (30min)	الأمواف فوق الصوتية (Ultrasounds)	قشور الموز (Gelidiella) (Acerosa)

2.4.II. المعالجة الكيميائية

يستخدم هذا النوع من المعالجة من أجل تفكيك بنية المواد اللجنوسليلوزية باستعمال التفاعلات الكيميائية، الطرق الأكثر استعمالاً المعالجة الحمضية (التحلل الحمضي) (acid hydrolysis)، المعالجة

القاعدية (alkaline hydrolysis)، وتوجد عدة معالجات أخرى: المعالجة بالعوامل المؤكسدة (oxidation agent)، المعالجة بالمذيبات العضوية (organosolv)، المعالجة بالسوائل الأيونية (ionic liquids)، تعتبر المعالجة الكيميائية انتقائية في تفكيك بنية مواد اللجنوسليلوز حيث البعض منها يذيب الهميسليلوز بينما البعض الآخر يذيب اللجنين **الشكل (21)**، **الملحق (2)** يوضح ذلك، تتفاوت هذه الطرق من حيث الكفاءة والتكلفة الاقتصادية ويمكن استخدامها بشكل فردي أو في مجموعة من أجل تحسين المنتج النهائي برفع كفاءة الاستخلاص وتحسين خصائص المادة المستخلصة وهي كالتالي [127]:

1.2.4.II. المعالجة بالأحماض

معالجة المواد اللجنوسليلوز بالأحماض تعتمد على توفير الشاردة (H_3O^+) هذه الأخيرة تهاجم بعض الروابط البينية والخارجية (inter/ intra-molecular) للبوليمرات الرئيسية وتعمل على كسرها وتفكيك البنية وتشمل المعالجة بالأحماض المخففة والمركزة [110]، للأحماض المركزة مثل: H_2SO_4 ، H_3PO_4 ، HNO_3 ، HCl قدرة أكبر على هضم المواد اللجنوسليلوز ويستخدم بصفة خاصة في إنتاج النانو سليلوز وكذلك في تفكيك الوحدات السكرية الأمر الذي يسهل إنتاج الوقود الحيوي ولكن لها عدة عيوب حيث تعتبر سامة ومكلفة اقتصاديا ويصعب التحكم في ظروف تفاعلها خاصة في التطبيقات الصناعية، لذلك استخدام الأحماض المخففة يعتبر بديلا فعالا على سبيل المثال ($H_2SO_4 < 4 \text{ wt}\%$) يمكنه إذابة معظم الهميسليلوز، بينما اللجنين يتم إزالته في المعالجة القاعدية [128, 129].

2.2.4.II. المعالجة بالقواعد

الدور الرئيسي الذي تقوم به المعالجة بالقواعد هو تفكيك بنية اللجنين وبالتالي تحسين إمكانية الوصول إلى باقي السليولوز والهميسليلوز (polysaccharides) [130]، يتم ذلك وفق آليات تفاعل معينة في وسط قاعدي تؤدي إلى كسر بعض الروابط الغير مستقرة بين وحدات اللجنين أو بينه وبين الهميسليلوز، كما ذكرنا سابقا توجد روابط استر بين الهميسليلوز (مجموعة الاسينات، جزيئات uronic) والوحدات الفينولية للجنين الثلاثة يتم كسر هذه الروابط بواسطة الاستبدال النكليوفيلي لمجموعة أسيل (substituted nucleophilic acyl) في وجود قاعدة مثل $NaOH$ ، $Ca(OH)_2$ ليتشكل ملح الكربوكسيل (carboxylic salt) والكحول [129]، اللجنين الموجود في مواد اللجنوسليلوز غير قابل للذوبان في الوسط الحمضي أو المعتدل بينما هو ذواب في الوسط القاعدي ويرجع ذلك إلى تأين الأجزاء الحمضية مثل مجموعة الكربوكسيل أو الفينولات في هذا الوسط الأمر الذي يؤدي إلى كسر نوعين من روابط الايثر: ($C_{aliphatic} - C_{aromatic}$): ($C_{aromatic} - C_{aromatic}$) التي تكون بين وحداته وإنتاج الأحماض التالية: p-coumaric، ferulic، sinapyl [131].

كخلاصة في هذه المعالجة يتم تحرير وحدات اللجنين من خلال كسر روابط الاستر مع الهميسليلوز وهذا يتم في وسط قاعدي معتدل، من جهة آخر كسر روابط الايثر الداخلية وهذا يكون في وسط قاعدي قوي، اللجنين الذائب في المعالجة القاعدية المعتدلة يحتوي على كمية قليلة تتراوح ما بين (1-3%) من السكر المرتبط، ومع ذلك يعتبر الوسط القاعدي أفضل من الحمضي أو المعتدل في اذابة وإزالة اللجنين. لكونه خالٍ من الكبريت، على عكس اللجنين الناتج عن المعالجة بالكبريت الامر الذي يوسع مجال استخدامه [132, 133].

II.3.2.4. المعالجة بالعوامل المؤكسدة

تتمثل هذه العوامل في: بيروكسيد العضوي (H_2O_2 , $C_2H_4O_3$ ، الأوزون (O_3)، الأوكسجين و عدة عوامل أخرى تستخدم لتحفيز عملية إزالة اللجنين (delignification process) بمهاجمة وتفكيك بنية الحلقة له [134, 135]، عادة ما تستخدم بعد المعالجة القاعدية لإزالة بقايا اللجنين المرتبط بالسليولوز، تتم هذه المعالجة في وسط قاعدي ($pH > 12$) يرجع فيها الأوكسجين إلى فوق أكسيد (superoxide) (O_2^-) الذي يستخدم في الهجوم النكليوفيلي [136]، تعتبر هذه الطريقة فعالة في أكسدة الحلقات العطرية للجنين وجزء من الهميسليلوز وتحويله إلى احماض كربوكسيل على سبيل المثال: حمض الفورميك (formic acid)، حمض الأوكساليك (oxalic acid)، بدون أي تأثير تقريبا على السليولوز ولذلك هذا العلاج مناسب للاستخلاص السليولوز [137].

II.4.2.4. المعالجة بالمذيبات العضوية (Organosolv)

هي عملية يتم فيها تحليل اللجنين والهميسليلوز وإذابة كتل (شظايا) اللجنين من بنية المواد اللجنوسليلوز ليبقى السليولوز في حالته الصلبة نقي نسبيا، المذيبات العضوية الأكثر استعمالا هي الكحول ذات درجة غليان منخفضة: الميثانول، الإيثانول والأسيتون، إيثيلين غليكول وأستات الإيثيل [138]، شاردة (OH^-) للمذيبات الكحولية تهاجم رابطة الأستر للترابط (لجنين - هميسليلوز)، كما تعمل على تحطيم روابط الايثر بين وحدات اللجنين وفي نفس الوقت تحدث اماهة جزئية للرابطة الغليكوسيدية في الهميسليلوز الأمر الذي يؤدي إلى تفكيك وحدات اللجنين وجزء من متعدد السكر.

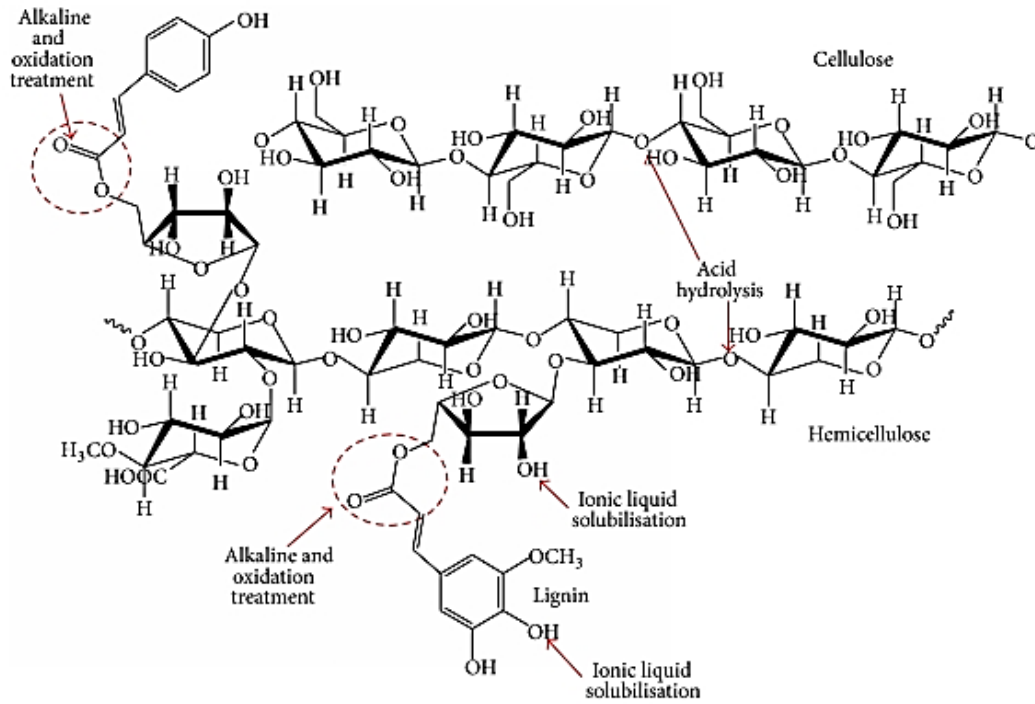
II.5.2.4. المعالجة بالسوائل الأيونية (Ionic liquids)

تعتبر المعالجة بالسوائل الأيونية (ILs) تقنية جديد في تفكيك بنية اللجنوسليلوز، يمكن لـ (ILs) اذابة السليولوز والهميسليلوز واللجنين في وسط معتدل، وهي عبارة عن أملاح سائلة يمكن استخدامها في درجة حرارة الغرفة وتتكون من أنيون غير عضوي (inorganic anion) وكاتيون عضوي (organic cation) ويمكن ضبط هذه السوائل لتكون لها قدرات متفاوتة على اذابة المكونات المستهدفة، السوائل الأيونية الأكثر استعمالا في معالجة الكتلة الحيوية هي [127, 139]:

- 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium $[C_nmmim]^+$ ❖
- 1-alkyl-3-methylimidazolium $[C_nmim]^+$ ❖
- 1-alkyl-3-methylimidazolium $[Amim]^+$ ❖
- 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium $[Ammim]^+$ ❖
- 1-butyl-3-methylpyridinium $[C_4mPy]^+$ ❖
- Tetrabutylphosphonium $[Bu_4P]^+$ ❖

(n) : عدد ذرات الكربون في سلسلة الألكيل

كخلاصة يمكن للمعالجة الكيميائية تجزئة اللجنين والكربوهيدرات (السليولوز والهميسليلوز) من خلال استخدام الأحماض، القواعد، المذيبات والسوائل الأيونية، تعتمد على التفاعل الانتقائي مع الروابط الكيميائية لبنية ألياف اللجنوسليلوز والتي يمكن التعبير عنها بالذوبانية الانتقائية لمكوناتها الملحق (2) يوضح تأثير مختلف هذه المواد على المكونات الرئيسية للبنية، وجود الحمض المسؤول عن اذابة الهميسليلوز والسليولوز عن طريق الاماهة وفي هذه الحالة فإن تركيز الحمض هو من يحدد ذوبان كلي أو جزئي له، أما اللجنين لا يتحلل بالأحماض، ولكن يمكنه أن يذوب في المعالجة القاعدية والتأكسد في وجود عوامل الأكسدة، أما السوائل الأيونية تستطيع اذابة الكل الكربوهيدرات واللجنين.



الشكل 21: انتقائية المعالجة الكيميائية لتفكيك اللجنوسليلوز [127]

الجانب العملي

الفصل الثالث

استخلاص السليلوز من مخلفات
النخيل ودراسة خصائصه

3.1.III. المناخ الخاص بالمنطقة

يسود منطقة سوف المناخ الصحراوي الجاف وارتفاع درجات الحرارة صيفا إلى (49°C) وتنخفض شتاء إلى (1°C). وتتميز بقلة سقوط الأمطار حيث يقدر التساقط السنوي بين (70-100) mm، بينما تتراوح الرطوبة بين (30-47.30%)، كما تتميز المنطقة برياح قوية جنوبية وجنوبية غربية التي تكون محملة بالغبار مثل: الظهر اوي، الشهبلي والبحري كما أنها تعتبر منطقة مشمسة حيث أقصى مدة تشمس تسجل في شهر جويلية حوالي (348.3 h). بينما أدنى قيمة تسجل في شهر جانفي (222.2 h) (حسب محطة الأرصاد الجوية قمار الوادي (2011)).

2.III. مستلزمات العمل التجريبي**1.2.III. المواد الكيميائية**

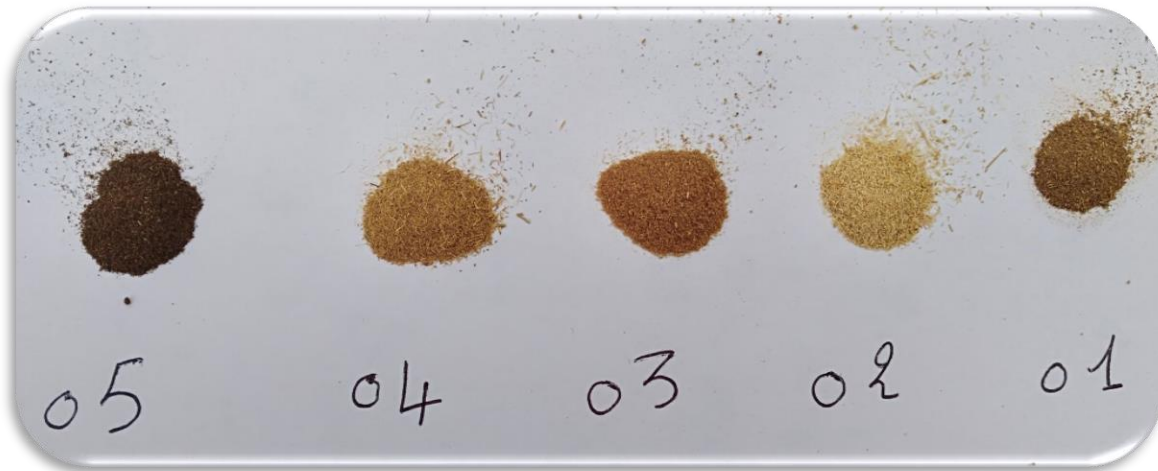
الجدول 9: المواد والأجهزة المستعملة في هذا البحث

الأدوات والأجهزة المستعملة	المواد المستعملة
• pH متر.	• الطوليان
• لوح مسخن مرفق بجهاز قياس درجة الحرارة	• EtOH (30%)
• تركيبة soxhlet	• NaOH (20%)
• جهاز الترشيح تحت الفراغ	• KOH (5%)
• المبخر الدوار (Rotary evaporator)	• NaClO ₂ (1%)
• ميزان الكتروني حساس، فرن كهربائي	• CH ₃ COOH (10%)
• جهاز DRX	• H ₂ SO ₄ (1%)
• جهاز الاشعة تحت الحمراء IR	• زيت تتجاوز درجة غليانه
• الماسح الضوئي الإلكتروني SEM	(180°C)

1.2.III. المواد الخام

أخذ وتحضير العينة كان وفق الطريقة التي حسنها مخبر (NREL)، تم جمع العينات بحيث تكون معبرة على المادة المراد دراستها ثم تم تنقيتها من الشوائب وغسلها بالماء المقطر وتركها لتجف في الهواء، ثم قُطعت إلى قطع صغيرة وجففت وطحنت وفي الأخير تم غربلتها للحصول على أجزاء متقاربة في الحجم، تم جمع العينات من مخلفات نخيل التمر (غرس) في أوائل شهر فيفري 2018 من منطقة الرباح ولاية الوادي عند درجة حرارة (29°C) ورطوبة (44%) من نخلة عمرها حوالي 9

سنوات وطولها 5 أمتار وتمثلت العينات في خمسة أجزاء وهي (الغمد 01، الغصن 02، الكرناف 03، الجريد 04، الليفة 05).



الشكل 23: الصورة الفوتوغرافية للعينات المدروسة بعد تحضيرها.

3.III. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للألياف

تم تمييز المواد الخام والمواد المعزولة منها باستخدام التحليلات الكيميائية وفق الطرق القياسية التالية.

1.3.III. معدل الرماد (Ash Rate)

تم تحديد معدل الرماد باستخدام معيار TAPPI(T211om-07) يتكون التحليل من تكليس (Calcination) كتلة معينة (m_0) من المادة في فرن عند $(525 \pm 25^\circ\text{C})$ ، لمدة 4 ساعات بالتتابع الخطوات التالية:

تُجفف العينة المراد استخدامها ويتم وزنها وتسمى على (m_i) ثم توزن العينة بعد تكليسها في الفرن وتُبرد وتسمى (m_f). في الأخير يتم بحسب معدل الرماد (%Ash) عن طريق قسمة كتلة العينة بعد التكليس على الكتلة الأولية.

$$\%Ash = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

❖ (m_i): وزن العينة قبل (Calcination).

❖ (m_f): وزن العينة بعد (Calcination).

2.3.III. المواد المستخلصة (Extractives)

لتحديد كمية المواد المستخلصة، تم الاعتماد على المعيار TAPPI (T204 cm-07)، يتم فيه استعمال نموذج (soxhlet) بخليط مكون من (طوليان - إيثانول) بنسبة حجمية (1-2) لمدة (6h)، بعدها يسترجع المحلول بالاستعمال المبخر الدوراني (Rotary evaporator) وتجفف المواد المستخلصة وتوزن ليتم في الأخير حساب نسبتها التي تساوي إلى كتلة البقايا المتحصل عليها بعد التبخير (m_f) على كتلة العينة الابتدائية (m_i).

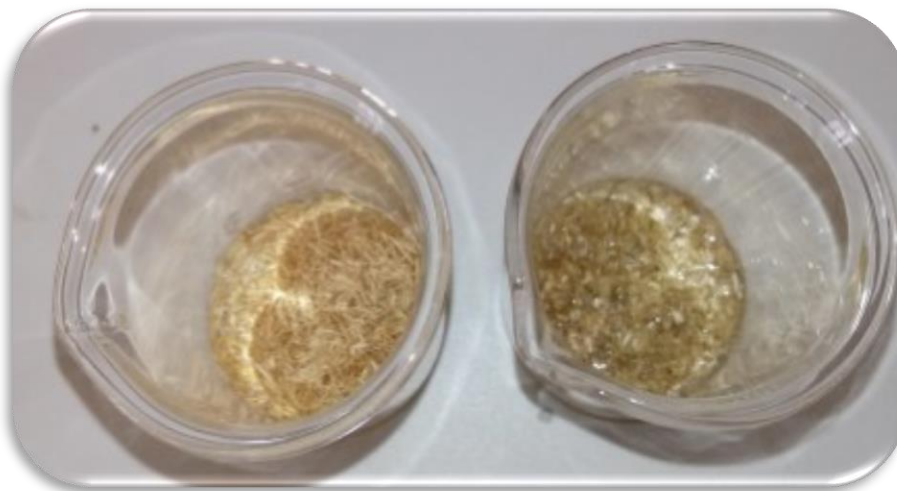
$$\% \text{ extractives} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

❖ (m_i): وزن العينة قبل الاستخلاص.

❖ (m_f): وزن المواد المستخلصة.

3.3.III. قابلية التبلل (Wettability)

تم حساب قابلية التبلل للسليلوز المستخلص بأخذ (0.5 g) من كل عينة ووضعها في بيشر مدرج بحوي (10 ml) من الماء المقطر وبعدها تقاس المدة الزمنية التي يستغرقها للتبلل كلياً.



الشكل 24: صور توضح قابلية التبلل.

4.3.III. دراسة ذوبانية الألياف المستخلصة

لدراسة ذوبانية السليلوز المستخلص استعملنا ثلاثة مذيبات (الإيثانول، الأسيتون، الكلوروفورم)، وذلك بوضع (0.1g) من كل عينة في حجم قدره (10 ml)، بعد مدة نسجل النتيجة.



الشكل 25: دراسة ذوبانية السليلوز.

5.3.III. المادة الجافة (Dry matter)

النسبة المئوية للكتلة الجافة الموجودة في العينة تسمى المادة الجافة (dry matter)، وتم الحصول على قيمتها بتجفيف العينة في الفرن عند درجة حرارة (105°C) في الضغط الجوي، ثم تبرد إلى درجة حرارة الغرفة بوضعها في مجفف هوائي ليتم بعد ذلك وزنها، تكرر هذه العملية عدة مرات إلى أن يثبت الوزن، في الأخير تحسب نسبة المادة الجافة في العينة بالعلاقة:

$$\%DM = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

❖ (m_i): وزن العينة قبل التجفيف.

❖ (m_f): وزن العينة بعد التجفيف.

6.3.III. المرود (Yield)

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

$$\%R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

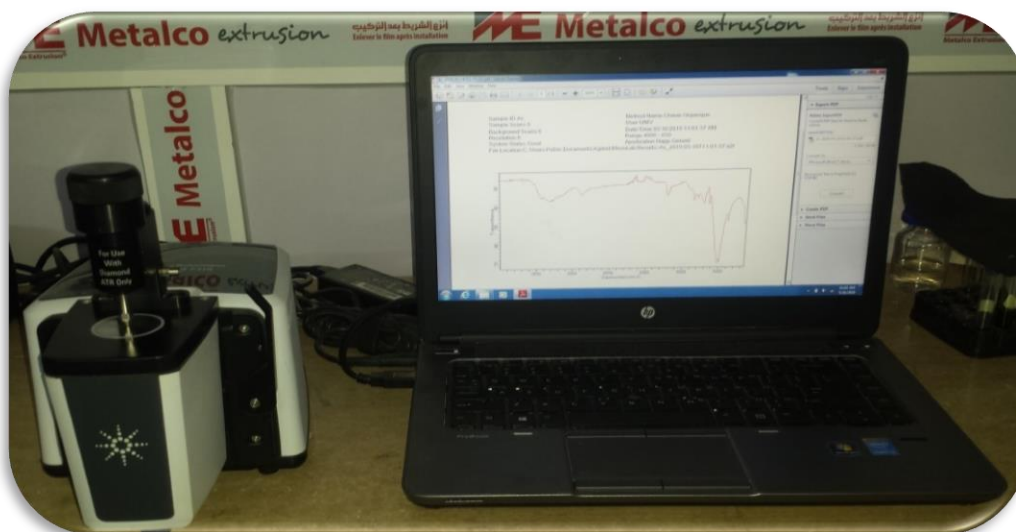
❖ (m_i): وزن العينة قبل العملية.

❖ (m_f): وزن العينة بعد العملية.

7.3.III. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FT-IR) بجهاز (NICOLET iS5 FT-IR) ضمن نطاق طول موجي يقدر بـ (4000-600cm⁻¹) وذلك من أجل فحص العينات

المستخدمة في هذه الدراسة قبل وبعد الاستخلاص لتحديد التغيرات الكيميائية التي طرأت عليها بكشف المجموعات الوظيفية في كل منها.



الشكل 26: صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) المستخدم

8.3.III. حيود الأشعة السينية (XRD)

تمت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD)، باستعمال جهاز (Miniflex 600) مع إشعاع Cu- α بطول موجة $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ، تم تسجيل الأطياف في درجة حرارة الغرفة، بمعدل مسح قدره (0.02°) في (s^{-1}) ، في الأخير تم حساب درجة التبلور (%Cr) لكل العينات قبل وبعد الاستخلاص بواسطة معادلة التالية:

$$\%Cr = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

❖ (I_{200}) شدة الحيود عند $(2\theta=22-23)$

❖ (I_{am}) شدة الحيود عند $(2\theta=16-20)$

9.3.III. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تمت دراسة البنية المجهرية للألياف بغرض تحديد تأثير المعالجة الكيميائية عليها عن طريق فحصها بالمجهر الإلكتروني (SEM/EDX)، باستخدام الجهاز (TESCAN VEGA3)، كما تم تحديد العناصر الكيميائية الداخلة في تركيبة العينات قبل وبعد عملية الاستخلاص.



الشكل 27: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

10.3.III. حساب أقطار الألياف

تم حساب متوسط القطر لكل ألياف السليلوز التي تم استخلاصها من بقايا نخيل بالاستعمال برنامج (image J 1.53e).

4.III. استخلاص السليلوز

طريقة الاستخلاص المتبعة في هذا البحث وضعت بعد دراسة العديد من الأعمال السابقة وتطبيق مجموعة منها مخبرياً، ليتم في الأخير تحديدها وهي في الحقيقة تعديل للطريقة المنجزة في بحث (Perna Khawas) [126]، نأمل من خلالها نزع كل المواد الغير سليلوزية (البكتين، اللجنين، الهيميسليلوز...) والحصول على ألياف سليلوز نقية خالية من الشوائب وهي تمر بثلاثة مراحل رئيسية: (1) نزع المواد الشمعية، (2) العلاج القلوي (Alkali treatment)، (3) التبييض (Bleaching) وهي موضح في الشكل (28):

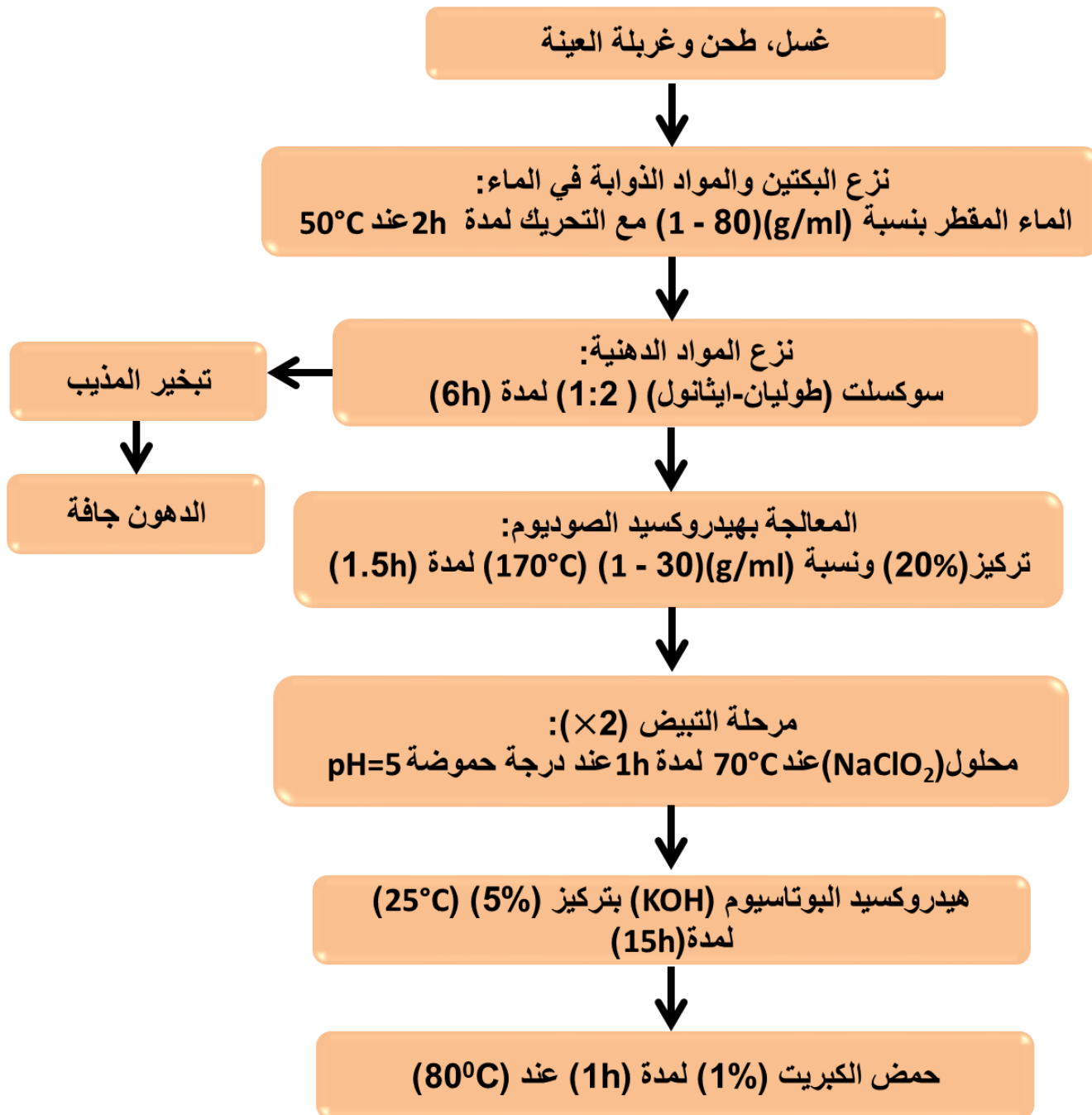


الشكل 28: صور الفوتوغرافية تصف مراحل المعالجة الكيميائية.

بعد تحضير العينة تم نقعها في الماء المقطر بنسبة (g/ml) (1-80) مع التحريك لمدة (2h) عند درجة حرارة (50°C) الشكل (01-28)، بعد تجفيف العينة تم عزل المواد الشمعية باستخدام (جهاز سوكسليت) (Soxhlet apparatus) مع مزيج مكون من طوليان-إيثانول بنسبة (v/v) (1-2) لمدة (6h) الشكل (02-28)، بعد غسل البقايا الصلبة بالإيثانول المخفف وتجفيفها تمت معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز كتلي (20%) ونسبة الصلب إلى السائل (g/ml) (1:2) مع التحريك لمدة (1.5h) عند درجة حرارة (105°C) تعاد هذه الخطوة مرتين على التوالي بنفس الشروط، بعدها تغسل عدة مرات بالماء المقطر إلى أن تتعادل درجة الحموضة الشكل (03-28).

جففت البقايا الصلبة وبغرض تبيض المخلفات تم نقعها في محلول كلوريت الصوديوم (NaClO₂) بتركيز كتلي (1%) عند درجة حموضة (pH=5) معدل بحمض الأسيتيك (v/v) (10%) ونسبة الصلب إلى السائل (g/ml) (1:2) لمدة ساعة (1h) عن درجة حرارة (70°C) بنفس

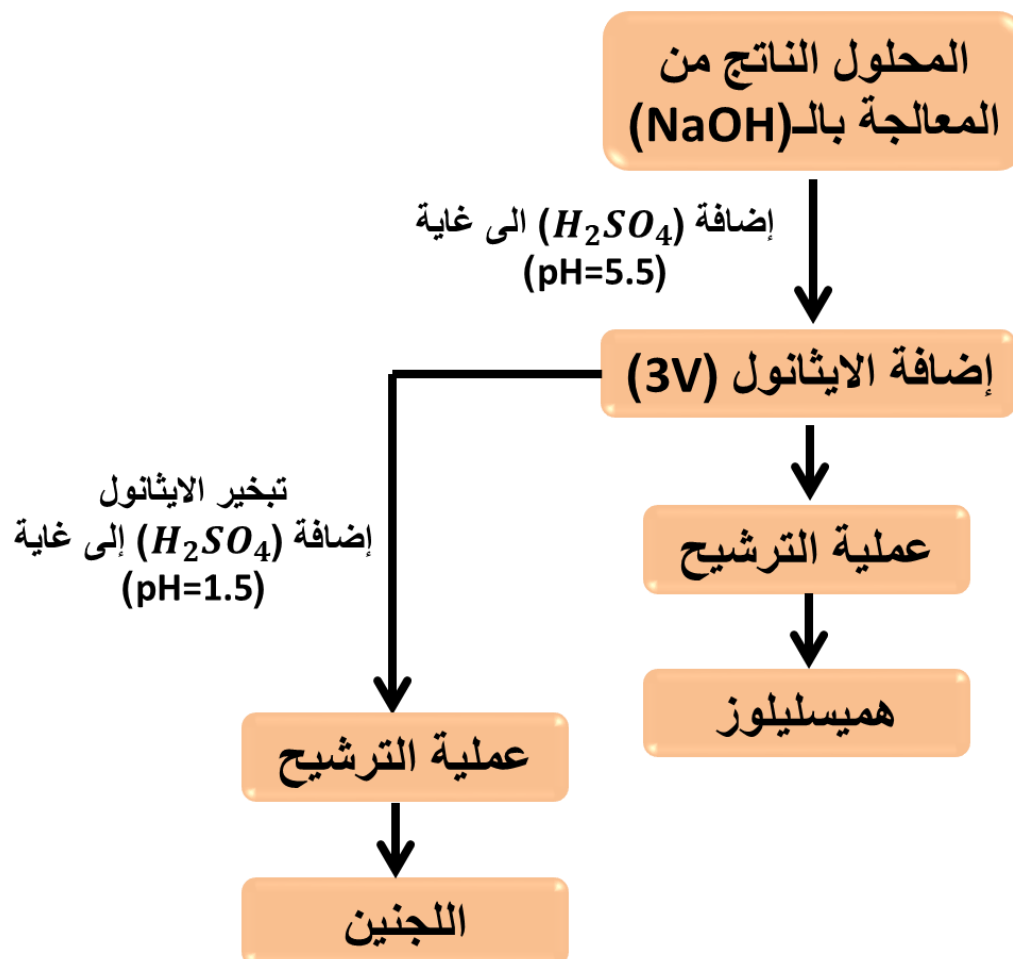
الشروط تعاد نفس الخطوة مرتين، بعدها تغسل عدة مرات بالماء المقطر إلى أن تتعادل درجة الحموضة الشكل (28-04). بعد تبييض الألياف تمت معالجتها بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بتركيز (5%) (w/v) عند درجة حرارة الغرفة (25°C) لمدة (15h)، بعدها تغسل عدة مرات بالماء المقطر إلى أن تتعادل درجة الحموضة. في الأخير تمت معالجتها بحمض الكبريت (H₂SO₄) بتركيز (v/v) (1%) عند درجة حرارة (80°C) لمدة (1h)، بعد ذلك تم غسل الألياف المتحصل عنها بالماء المقطر.



الشكل 29: مخطط العمل المتبع في استخلاص السليلوز.

1.4.III. تحديد كمية اللجنين والهيميسليلوز

تم تقدير كمية اللجنين والهيميسليلوز بالاعتماد على المحلول الناتج من المعالجة بالـ (NaOH) باستعمال طريقة الترسيب وذلك باتباع الخطوات الموضحة في الشكل (30).



الشكل 30: الخطوات التجريبية المتبعة في تحديد كمية اللجنين والهيميسليلوز

5.III. النتائج والمناقشة

1.5.III. التشخيص البصري لطريقة الاستخلاص

معظم المعالجات الكيميائية المتبعة كان لها تأثير واضح على المخلفات المعالجة ويظهر ذلك جليا في الشكل (31) بسبب إزالة المواد الغير سليلوزية: اللجنين، التانين، البكتين، الهيميسليلوز، البروتينات، النشاء والمعادن وغيرها. بعد المعالجة القاعدية تغير قوام العينات من مسحوق إلى ما يشبه العجينة تسمى في العادة (عجينة خشب) وهذا راجع إلى كسر بعض الروابط الكيميائية بين مكونات بنية اللجنوسليلوز مما أدى إلى انتفاخها وذوبان كميات متفاوتة من البكتين، النشاء، الهيميسليلوز، اللجنين والبروتينات [140]



الشكل 31: صور فوتوغرافية توضح تأثير المعالجات الكيميائية على العينات المدروسة.

في عملية استخلاص ألياف السليلوز يعتبر تغير اللون معيار مهم في تحديد كفاءة الطريقة، من خلال الشكل (31) نلاحظ تغير لون المخلفات خلال مراحل المعالجة من البني الغامق إلى الأبيض حيث كان لونها بني غامق بعد المعالجة القاعدية ليتغير إلى البني الفاتح بعد مرحلة التبييض الأولى ويستمر تدريجياً في التغير إلى الأبيض بعد مرحلة التبييض الثانية والمعالجة بالـ (KOH) وحمض (H_2SO_4)، وهذا راجع إلى ان المعالجة بمحلول كلوريت الصوديوم ($NaClO_2$) بتركيز (1%) عند درجة حموضة (pH=5) لمدة ساعة (1h) ودرجة حرارة ($70^{\circ}C$) مرتين يذيب كل اللجنين والتانين الموجود في المخلفات. نظرًا لأن الكلور والكلوريت يؤكسدان اللجنين بسرعة مما يؤدي إلى إنتاج مجموعات الهيدروكسيل والكاربونيل بالإضافة إلى المجموعات الكربوكسيلية، تسهل هذه المجموعات ذوبان اللجنين في الوسط القلوي وبالتالي نتحصل بعد الغسل على ألياف سليولوزية نقية، تعد إزالة اللجنين من المصادر النباتية باستخدام $NaClO_2$ هي التقنية الأكثر استخداماً في المختبر [141].

2.5.III. المكونات الكيميائية لمخلفات النخيل

الجدول 10: النسبة المئوية الوزنية لمكونات الكيميائية لمخلفات النخيل.

الليفة 05	الجريد 04	الكرناف 03	الغصن 02	الغمد 01	
37.76	43.32	39.86	42.70	41.46	نسبة السليلوز (%)
19.82	17.60	20.15	16.67	17.80	نسبة اللجنين (%)
24.72	20.56	27.58	21.54	25.23	نسبة الهميسليلوز (%)
9.24	10.24	6.73	10.15	8.02	نسبة الشمع (%)
8.46	8.28	5.68	8.94	7.49	نسبة الرماد (%)
92.31	94.63	94.70	89.35	95.20	المادة الجافة (%)

يوضح الجدول (10) التركيبة الكيميائية للأجزاء مخلفات النخيل الخمسة المدروسة وهي محسوبة انطلاقاً من الكتلة الابتدائية كما هي موضح سابقاً، نلاحظ أن محتوى السليلوز يتراوح بين (43.32%) و (37.76%) ، وهي تتوافق مع الدراسة السابق التي اهتمت بمخلفات النخيل [142, 143]، بينما تراوح محتوى الهميسليلوز في العينات بين (27.58%) و(20.56%) ، والتي تتوافق مع المراجع [141, 142]، نسبة اللجنين في العينات تراوحت بين (20.15%) و (16.67%) ، وهي تتوافق مع الدراسة [141] كما نلاحظ أن كل من الغمد، الجريد و الغصن يحتوي على نسبة أعلى من الليفة والكرناف، على العموم هي أعلى من بقايا الألياف اللجنوسليلوز حسب الدراسة [144] الملحق (3)، من خلال هذه النتائج يتضح جليا الاختلاف في كمية المكونات الأساسية لمخلفات النخيل من جزء إلى آخر.

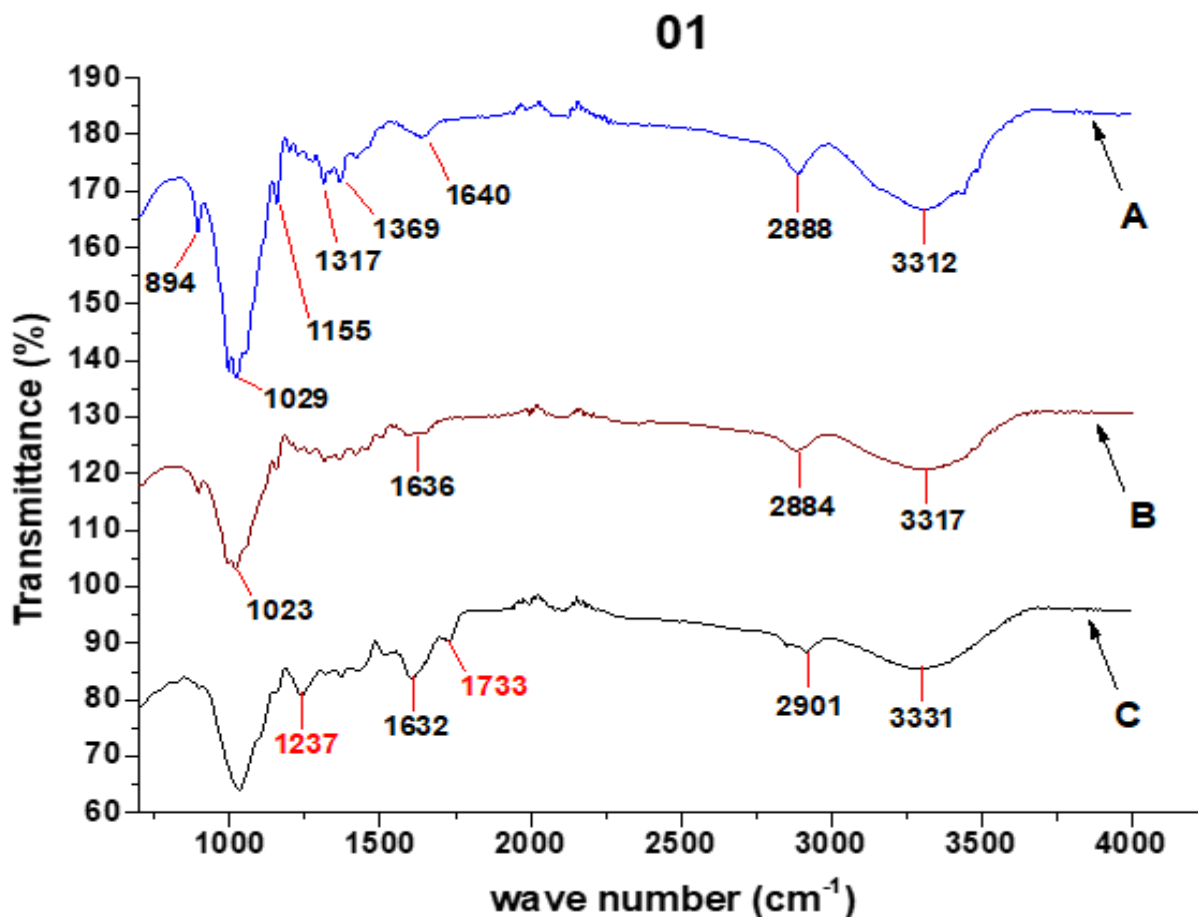
3.5.III. نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

تعد تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) مناسبة لدراسة تأثير مختلف مراحل الاستخلاص على التركيبة الكيميائية لمخلفات النخيل والتعرف على نجاعة طريقة الاستخلاص ومدى نقاوة الألياف المستخلصة، ويتم هذا كله بتتبع الوظائف الكيميائية المعبر عنها بالقمم في الاطياف. الشكل (32) طيف (FT-IR) لعينة (الغمد 01) في ثلاث مراحل مختلفة (A) المادة الخام، (B) بعد المعالجة القاعدية الأولى (NaOH)، (C) ألياف السليلوز المستخلصة، أما باقي الأجزاء فهي موضح في الشكل (32).

الجدول 11: أهم القمم الموجودة في طيف (FT-IR) والوظائف المسؤولة عنها.

الأطياف	العدد الموجي (cm^{-1})	المجموعة الوظيفية
(A)، (B)، (C)	3331-3312	الاهتزاز التمديدي لـ(-OH)
(A)، (B)، (C)	2901-2888	الاهتزاز التمديدي لـ(C-H) أليفاتي
(C)	1733	الاهتزاز التمديدي لـ(C=O)
(A)، (B)، (C)	1640-1632	(-OH) للماء داخل الألياف
(A)، (B)	1372-1360	(O-H bending)، (-C-H)
(A)، (B)	1323-1316	(C-O) و(C-C) (skeletal vibrations)
(C)	1237	اهتزاز (-COO) للمجموعة أسيتات، (C-O) للمجموعة العطرية
(A)، (B)، (C)	1028-1018	اهتزاز (C-O-C) بين حلقات الجلوكوز
(A)، (B)، (C)	894	(-C-H Deformation) لوحدة الجلوكوز.

في كل الأطياف نلاحظ وجود القمة عريضة في المجال ما بين ($3332-3312 \text{ cm}^{-1}$) وهي مميزة لوجود مجموعة هيدروكسي (-OH) وهو ما يتوافق مع وجود روابط هيدروجينية داخل الجزيء (intramolecula) [145, 146]، عند ($2901-2888 \text{ cm}^{-1}$) نلاحظ وجود قمة صغيرة ربما تعود إلى (-C-H) الأليفاتية المشبعة في السليلوز أو الهميسليلوز في جميع الأطياف [147, 148]، من طيف العينة الخام إلى طيف ألياف السليلوز المستخلصة نلاحظ زيادة في شدة القمتين يمكن اعتبار ذلك نتيجة تحرر هذه المجاميع وذلك بالتخلص من الدهون والمواد الغير سليلوزية بعد المعالجات الكيميائية المختلفة [148].¹⁴⁹ كما نلاحظ أيضا في كل الأطياف وجود قمة عند ($1640-1632 \text{ cm}^{-1}$) التي تعود إلى (H-O- bending) للماء الممتز داخل بنية العينات [150].



الشكل 32: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة (الغمد 01) حيث (A) ألياف السليلوز المستخلصة، (B) بعد المعالجة القاعدية (NaOH)، (C) المادة الخام

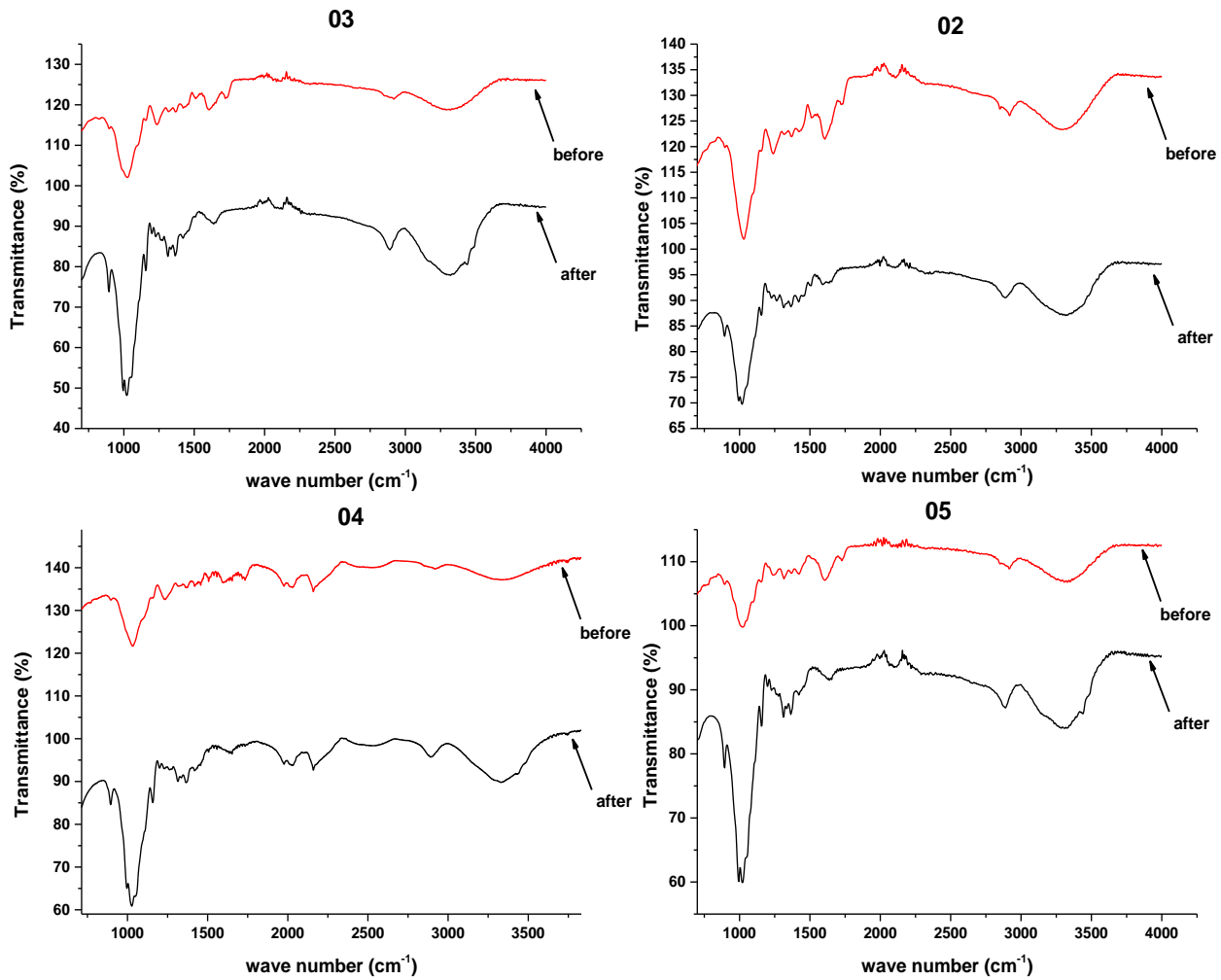
مع تقدم خطوات المعالجة نلاحظ ظهور قمتين في المجال ($1323-1316\text{cm}^{-1}$) و($1372-$)، ربما يوافقان على التوالي (O-H bending) و (C-H deformation)، (C-C, C-O) [147, 67].

من خلال الأطياف يمكن ملاحظة أهم قمة معبرة عن وجود السليلوز في المجال ($1018-1028\text{cm}^{-1}$) وهي تعبر عن اهتزاز الرابطة (β -glycosidic linkages) (C-O-C) بين جزيئات الغلوكوز في السليلوز، تتواجد هذه القمة في كل الأطياف وتزداد شدتها من الطيف الخام إلى طيف الألياف المستخلصة مما يدل على زيادة نسبة السليلوز وانخفاض باقي المكونات [152, 151, 67]. القمة عند (894cm^{-1}) تعبر على (C-H rocking) في ألياف السليلوز [153, 65]، أما أهم القمم المعبرة عن كفاءة طريقة الاستخلاص ومدى تأثير المعالجات الكيميائية المتبعة على خفض أو العزل النهائي للمواد الغير سليلوزية وهنا نقصد بصفة خاصة اللجنين والهيميسليلوز فهي (1733cm^{-1}) و(1237cm^{-1}) حيث:

القمة (1733cm^{-1}) ناتج عن الاهتزاز التمددي للكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) لمجموعة الأستيل أو الاستر في اللجنين والهيميسليلوز، يمكن ان تعود إلى حمض اليورونيك في الهيميسليلوز أو الرابطة استر بين مجموعة الكربوكسليك (carboxylic group) لحمض الفريوليك (ferulic) وبارا-حمض الكوماريك (p-coumaric acids) بين (اللجنين-الهيميسليلوز) [152, 153]، القمة (1237cm^{-1}) يمكن ان تعود إلى اهتزاز الرابطة ($\text{C}-\text{O}$) لمجموعة الاسيتيل في الهيميسليلوز و/أو الرابطة ($\text{C}-\text{O}$) لمجموعة أريل (aryl group) في اللجنين (193)، نلاحظ غياب القمتين في طيف الألياف المستخلصة مما يشير إلى إزالة معظم اللجنين والهيميسليلوز أثناء المعالجات الكيميائية [154].

الخلاصة:

مع التقدم في مراحل المعالجة نلاحظ انخفاض شدة كل القمم المعبر عن المواد الغير سليلوزية التي ظهرت في طيف المادة الخام (C) إلى أن تختفي كليا في طيف السليلوز المستخلص (A)، بينما نلاحظ ظهور أو تحسن في القمم الرئيسية المعبرة عن السليلوز من طيف (C) إلى (A) وهذا راجع إلى نزع المواد الغير سليلوزية وزيادة نسبة السليلوز في العينة المستخلصة ومن هنا يمكننا الاستدلال على كفاءة الطريقة المتبعة في فصل وتنقية ألياف السليلوز، الشكل (33) يمثل أطياف (IR) لباقي الأجزاء نفس الشيء تقريبا مع تفاوت في شدة القمم المسجلة، وعلى العموم أظهر التشخيص بالأشعة تحت الحمراء نجاعة الطريقة .

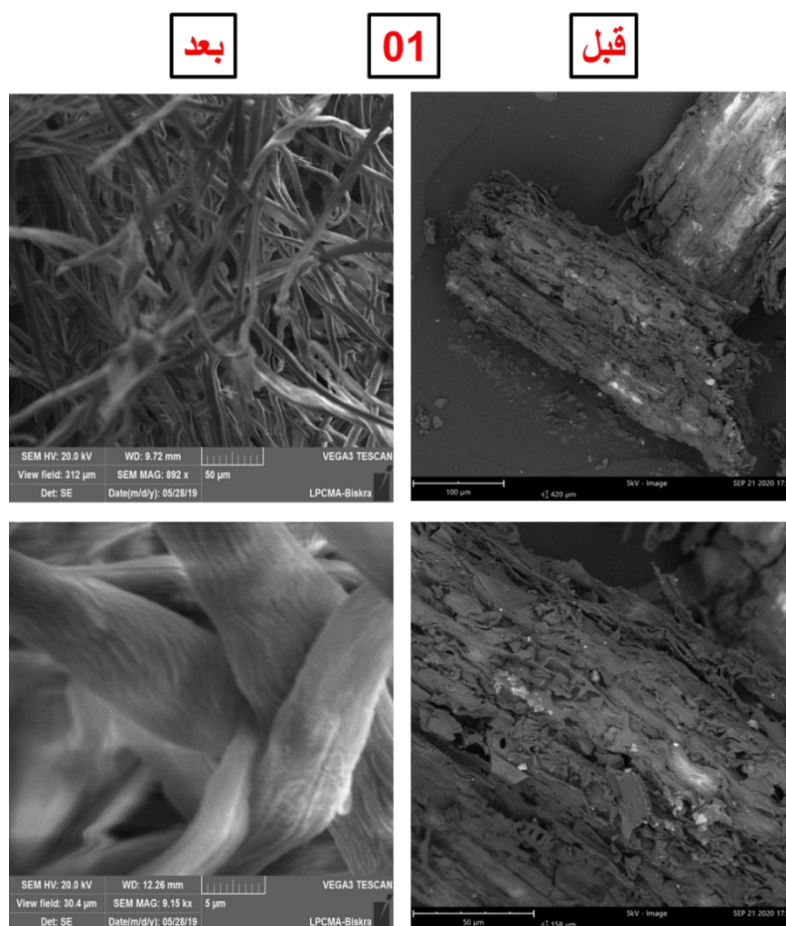


الشكل 33: أطياف الأشعة تحت الحمراء تحت الحمراء حيث (02) الغصن، (03) الكرفان، (04) الجريد، (05) اللبنة.

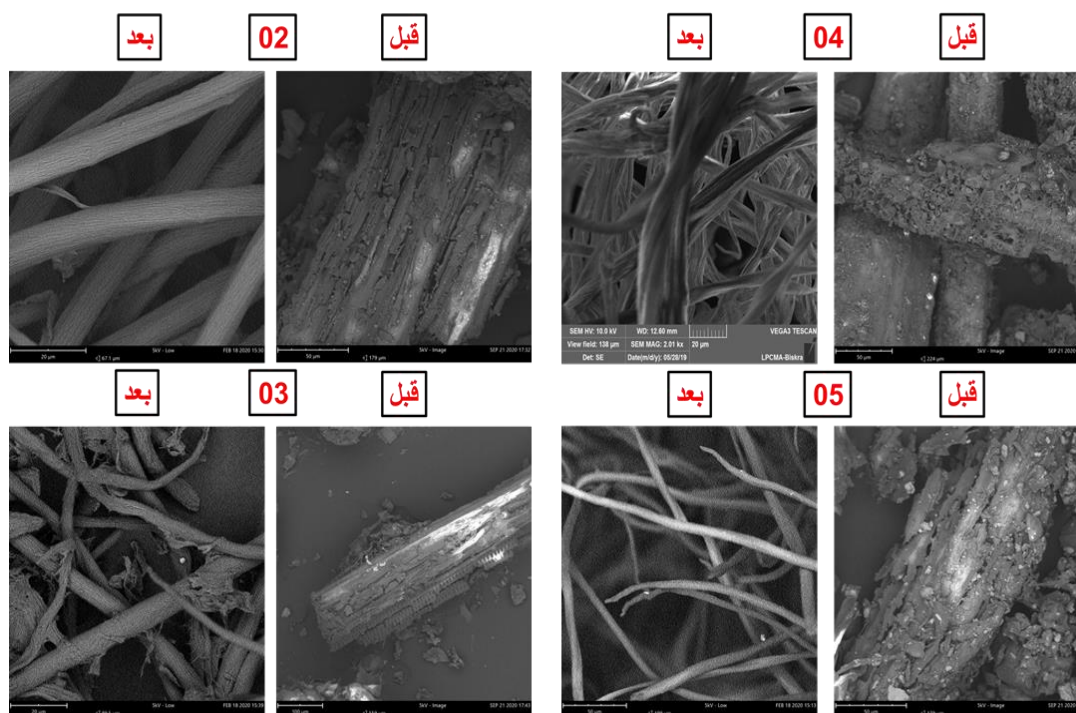
3.5.III نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تمت دراسة البنية المورفولوجية لأجزاء مخلفات النخيل الخمسة قبل المعالجة الكيميائية (المادة الخام) وبعدها (ألياف السليلوز المستخلصة) بغرض فحص التغيرات الحاصلة لشكل الألياف وحجمها وسطحها الخارجي وكذلك التعرف على مدى تفاوتها.

من خلال ملاحظة صور المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل (34) والشكل (35) يمكن القول إن البنية المورفولوجية لألياف مخلفات النخيل الخام تختلف بشكل واضح وتتمايز فيما بينها في الشكل والحجم كما أنها تختلف أيضا من حيث تضاريس السطح الخارجي، في جميع الصور يظهر جليا وجود مناطق غير منتظمة في شكل غلاف للألياف الدقيقة للسليلوز وهي نفس المناطق المراد عزلها.



الشكل 34: صور (SEM) للغمدة 01 قبل وبعد المعالجة الكيميائية



الشكل 35: صور (SEM) لمخلفات النخيل قبل وبعد المعالجة الكيميائية (الغصن 02، الكرناف 03، الجريد 04، الليفة 05).

من خلال صور (SEM) للعينات المدروسة بعد المعالجة الكيميائية نلاحظ ان بنيتها أصبحت في شكل ألياف مجهرية منفردة، سليمة ومنتظمة مما يؤكد حدوث فصل للألياف الدقيقة (micro-fiber) من مجمل مواد اللجنوسليلوز وبدون تخریبها وقد بينا سابقا أنها تتشكل من ترابط هذه الألياف مع اللجنين والهيميسليلوز، كما نلاحظ غياب الأجزاء الغير منتظمة التي كانت تغطي ألياف السليلوز في العينات الخام وهنا نقصد المواد الغير سليولوزية بصفة عامة واللجنين والهيميسليلوز بصفة خاصة.

بالاستعمال برنامج (image J 1.53e) تم حساب متوسط القطر لكل عينة من ألياف السليلوز المستخلصة تميزت بتباين كبير في أقطار العينة الواحدة (انظر الملحق)، متوسط الأقطار موضحة في الجدول التالي:

الجدول 12: مقارنة أقطار ألياف السليلوز المتحصل عليها من مصادر أخرى بطرق استخلاص مختلفة.

المصدر	طريقة الاستخلاص	قطر (µm)	المرجع
الغمد 01	الطريقة المتبعة في هذه الدراسة	4.7	هذا البحث
الغصن 02	الطريقة المتبعة في هذه الدراسة	7.31	هذا البحث
الكرناف 03	الطريقة المتبعة في هذه الدراسة	4.8	هذا البحث
الجريد 04	الطريقة المتبعة في هذه الدراسة	5.1	هذا البحث
الليفة 05	الطريقة المتبعة في هذه الدراسة	5.7	هذا البحث
Sisal fibers	Alkali, PeroxideHNO3/HAc	12.8-31	[155]
Coconut palm	Chlorination, alkali, HNO3/HAc	10-15	[62]
Wheat straw	Alkali, HCl Acid hydrolysis	10-15	[65]
Cotton	Sulfuric acid hydrolysis	10-5	[156]
Sugarcane bagasse	Nitric acid hydrolysis	10-5	[156]

من خلال مقارنة أقطار العينات المدروسة مع بعض الألياف المتحصل عنها من مصادر أخرى بطرق استخلاص مختلفة فإنها تعتبر هي أصغر من ألياف أغاف سيزال (sisal)، ألياف شجرة جوز الهند، ألياف قش القمح [62, 65, 155]، بينما هي مقاربة لألياف القطن وقصب السكر المستخلصة باستعمال حمض النتريك والكبريت [63, 156].

خلاصة:

صور (SEM) بينت من جديد بعد طيف (FT-IR) مدى نقاوة العينات وكفاءة المعالجة الكيميائية المستعملة في هذه الدراسة، نتائج المجهر الإلكتروني الماسح تمنحنا رؤية مستقبلية للألياف السليلوز المستخلصة حيث سيتمكن هذا الشكل والقطر الصغير لهذه الألياف من استخدامها في عدة تطبيقات تشمل استعمالها كعوامل تقوية (reinforcing agents) قابلة للتحلل الحيوي، تشكيل المواد الهلامية وتصنيع منها مضافات الغذائية [157, 158]

4.5.III. نتائج تحليل العناصر الكيميائية (EDS)

باستعمال تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) تم تحديد العناصر الكيميائية الموجودة في العينات قبل وبعد المعالجة الكيميائية وهي على التوالي في الجدول (13) والجدول (14)، من خلال هذه النتائج نلاحظ ان كل الأجزاء تحتوي على الكربون والأكسجين بالإضافة إلى الكلور، البوتاسيوم، الكالسيوم، المغنيزيوم، بنسب متفاوتة والسيليكون الذي ربما يكون ناتج عن بعض الأتربة، بينما في الجدول (14) نلاحظ اختفاء كل العناصر ما عدا الأكسجين والكربون بعد المعالجة الكيميائية وهي العناصر الداخلة في تركيب السليلوز كل أطيف (EDS) موضح في الملحق (5).

الجدول 13: العناصر الكيميائية الموجودة في العينات الخام ونسبها

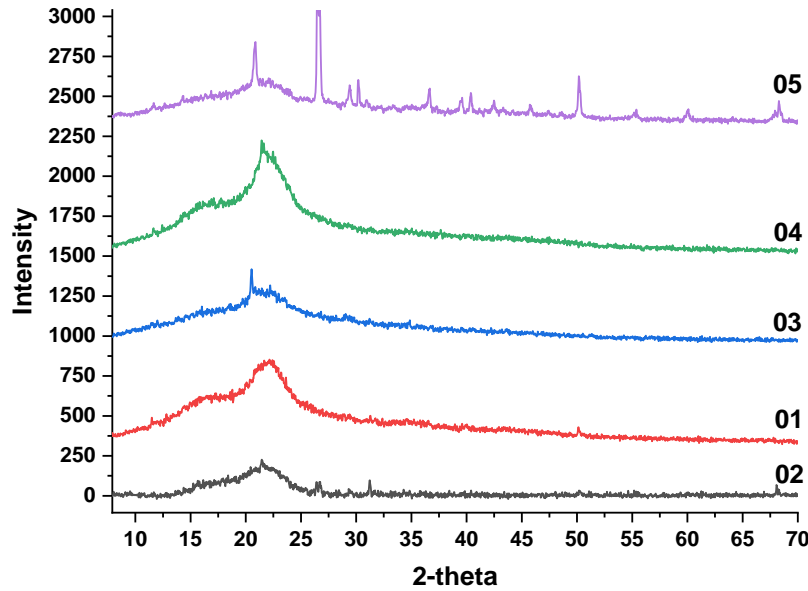
الليفة 05		الجريد 04		الكرناف 03		الغصن 02		الغمد 01	
W%	العنصر	W%	العنصر	W%	العنصر	W%	العنصر	W%	العنصر
26.29	C	70.26	C	57.50	C	68.36	C	76.43	C
26.01	O	24.23	O	18.17	O	19.10	O	21.46	O
1.41	Ca	1.62	Cl	9.47	Cl	3.74	Cl	1.38	K
4.22	k	1.34	Ca	7.21	Ca	1.59	Ca	0.73	Cl
2.12	Si	1.76	Mg	6.79	K	1.53	Mg	-	-
-	-	0.79	Si	0.84	S	1.38	Na	-	-
-	-	-	-	-	-	0.47	S	-	-

الجدول 14: العناصر الكيميائية الموجودة في العينات ألياف السليلوز المستخلصة ونسبها

العناصر	الغمد 01	الغصن 02	الكرناف 03	الجريد 04	الليفة 05
C	70.73	68.87	70.73	72.24	69.63
O	29.27	31.13	29.27	27.76	30.37

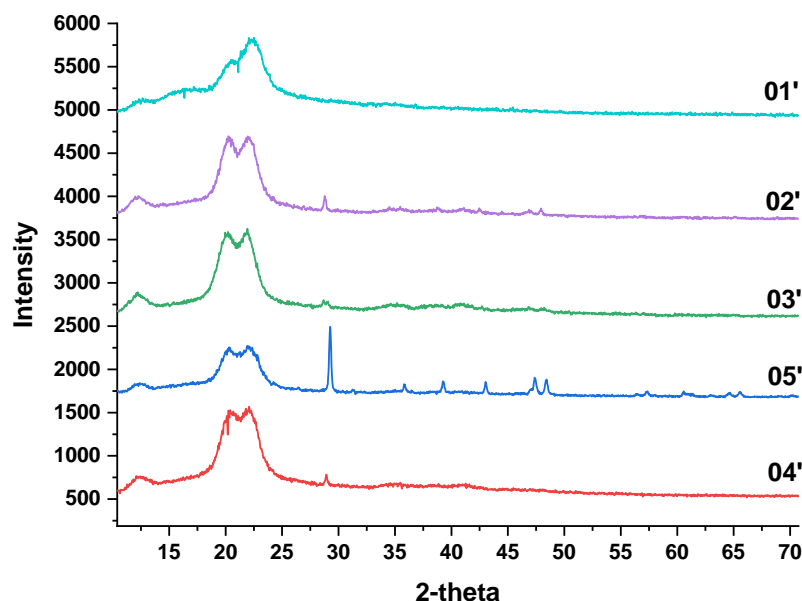
5.5.III. نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)

تم فحص العينات الخام والسليلوز المستخلص باستعمال حيود الأشعة السينية من أجل تحديد التغيرات التي تطرأ عليها.



الشكل 36: منحنى حيود الأشعة السينية لعينات المادة الخام.

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (36) للعينات الخام نلاحظ وجود القمم عند $(2\theta=16^\circ)$ و $(2\theta=22^\circ)$ والتي توافق على التوالي المستويات (110) و (002) [159]، تعتبر هذه القمم مميزة للسليلوز وتدل على وجود أكثر من طور حيث: القمة عند $(2\theta=22^\circ)$ تعبر عن الجزء المتبلور من بنية السليلوز أما القمة عند $(2\theta=16^\circ)$ تعبر عن الجزء الغير متبلور منه



الشكل 37: منحنى حيود الأشعة السينية لألياف السليلوز المستخلص.

يوضح الشكل (37) حيود الأشعة السينية للسليلوز المستخلص نلاحظ وجود القمم عند $(2\theta=12^0)$ ، $(2\theta=20^0)$ و $(2\theta=22^0)$. تم حساب نسبة التبلور لكل العينات كما توضيحه في الصل السابق وهي موضح في الجدول (15) نلاحظ زيادة في مؤشر التبلور في العينات المستخلصة وهذا يدل على نزع المواد الغير السليلوزية اللقنين، الهميسليلوز، البكتين ... وهو ما يتوافق مع باقي الفحوصات التي تم اجرائها سابقا. تراوح مؤشر التبلور في العينات الخام ما بين (26.23-43.65%) أما عينات ألياف السليلوز كان ما بين (54.48-76.43%)، قدرت أعلى نسبة تبلور لألياف مستخلصة من خشب صلب بـ (74.91%) ولهذا يعتبر (%Cr) للعينات المدروسة جيداً^[66]، كمقارنة تم تدوين مؤشر التبلور من دراسات سابقة لألياف السليلوز المستخلصة من مصادر أخرى في الجدول (16).

الجدول 15: مؤشر التبلور (%Cr) للعينات الخام والألياف السليلوز المستخلص.

05'	04'	03'	02'	01'	05	04	03	02	01	العينة
64.13	68.27	54.48	74.23	76.43	39.64	40.72	26.23	41.34	43.65	نسبة التبلور %

الجدول 16: مؤشر التبلور (%Cr) لألياف سليلوز مستخلصة من مصادر مختلفة. [62]

المصدر	مؤشر التبلور
Coconut palm leaf sheath	47.7%
Sugarcane bagasse	50%
Agave fibers	64.4%
Soy hulls	69.6%
Commercial microcrystalline cellulose	73.91%
Sisal fibers	75%
Wheat straw	77.8%

الفصل الرابع

تأمين ألياف السليلوز

المستخلصة

تمهيد

في هذا الفصل سنقدم وصف مفصل للخطوات المخبرية الخاصة بالتطبيقات التي تم اجرائها في هذا البحث.

السليلوز هو البوليمر الطبيعي الأكثر وفرة على الأرض الذي يتم تصنيعه عن طريق التمثيل الضوئي في النبات. تقدر وفرته الطبيعية بحوالي 50-100 مليار طن سنويًا. على الرغم من التطور الكبير للبوليمرات الصناعية إلا أن السليلوز يبقى المادة المتجددة الأكثر استخدامًا في العالم. منذ بداية القرن الماضي، أستطع العلماء اكتساب معرفة كبيرة حول التركيبة الكيميائية للسليلوز وخصائصه الأمر الذي سهل في التحكم بتفاعلاته وانتاج مشتقات له وتصنيع العديد من التركيبات المهمة.

تعتبر الاعداد الهائلة لمخلفات النخيل عامل مشجع على استخدامها كمادة أولية لمختلف الصناعات، لذلك في هذا الفصل سنحاول تثمين هذه المخلفات بتصنيع بدائل محلية من المواد المتجدد تحل مشاكل عملية حيث تم العمال على اجراء تطبيقين للسليلوز ومهما كالتالي:

❖ التطبيق الأول

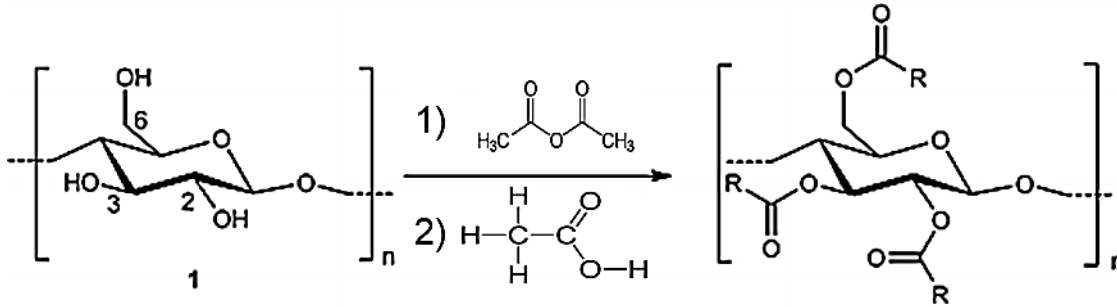
تحضير خلات السليلوز باستخدام مادة أولية وهي ألياف السليلوز المستخلصة من مخلفات نخلة التمر (الغمد 01)، الهدف الرئيسي في التطبيق هو استبدال المجموعة هيدروكسيل في السليلوز بالوظيفة أسيتات (Acétate).

❖ التطبيق الثاني:

تصنيع مستشعر لجودة النفط الخام انطلاقا من مخلفات النخيل ودراسة كفاءته، ويتمثل العمل الرئيسي في هذا التطبيق تصنيع الهياكل النانوية الكربونية (CNS) من رماد ألياف السليلوز.

1.IV. تحضير خلات السليلوز

خلات السليلوز هي مادة بوليميرية تأخذ شكل الخيوط أو قطع ابارية تذوب جيدا في كل من الاسيتون، ميثيل ايثيل كيتون، الكلوروفورم ولا تذوب في الماء أو الكحول، وتعتبر أحد مشتقات السليلوز المهمة التي تدخل في صناعات مختلفة مثل: صناعة الخيوط والالياف، الافلام الشفافة ويمكن استخدامه كمادة اساسية للصناعات البلاستيكية المختلفة وحتى في تطبيقات مهمة مثل تصنيع الأغشية البوليميرية الانتقائية.



الشكل 38: معادلة تحضير خلات السليلوز (R=CH₃)

تم تحضير خلات السليلوز من بديل محلي متوفر وهي مخلفات النخيل، باستخدام ألياف السليلوز المستخرج سابقا، عن طريق عملية استلته (Acetylation) باستخدام مزيج من حمض الخليك اللامائي وحمض الخليك الثلجي مع حمض معدني (H₂SO₄) كعامل مساعد المادة المحضرة.

1.1.IV الخطوات المخبرية لتحضير خلات السليلوز

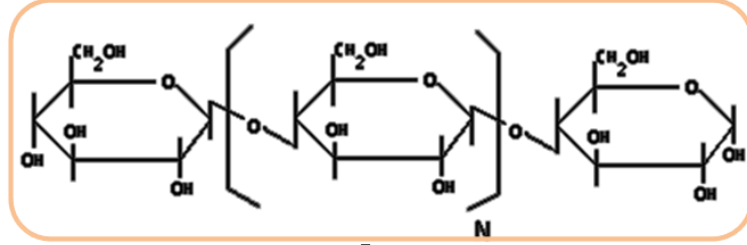
من أجل تصنيع خلات السليلوز تمت إضافة (1g) من السليلوز المستخلص إلى وسط التفاعل المكون من (10ml) من حمض الخليك الثلجي و(1ml) من (H₂SO₄) ثم تسخين حتى (80°C) لمدة (30min) مع التحريك فيلاحظ ذوبان كلي للعينة.

بعد انتهاء المهلة يترك الخليط يبرد ثم يضاف له (10ml) من أنهيدريد الأسيتيك (Acetic anhydride) ثم يسخن إلى درجة حرارة (70°C) لمدة (15min) مع وجود التحريك.

بعد الانتهاء يتم توقيف التفاعل بإضافة (400 ml) من الماء المقطر بعد مدة يلاحظ وجود راسب يرشح ويغسل بالماء المقطر في كل مرة تقاس حموضة الماء حتى يصل (pH = 7) ثم يجفف في فرن كهربائي عند درجة حرارة (85°C). الخطوات موضحة في الشكل (39).

في الأخير تتم تنقيت المنتج النهائي بطريقة الذوبان ثم الترسيب واستخدام نوعين من المحاليل مذيب وغير مذيب. تذوب كمية الناتج في أقل كمية من المذيب وهو حمض الأسيتيك، يطرد الخليط عند 4000

دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة ثم يرشح ويضاف لحمض الأسيتيك كمية أكبر منه من الماء البارد (غير مذيّب) يمزج ثم يترك حتى تترسب خلات السليلوز النقية ليتم استعادتها بترشيحها بقمع بوشنر لتجفيف في فرن عند (80°C).



وضع (1g) من العينة مع (10ml) من حمض الخليك الثلجي و (1ml) من H_2SO_4 عند (80°C) لمدة (30min)

اضافة (10ml) من أنهيدريد الأسيتيك ثم يسخن الى (70°C) لمدة (15min)

اضافة (400ml) من الماء المقطر ثم يرشح الراسب ويغسل حتى (pH=7) وتجفف عند (85°C)



الشكل 39: الخطوات المتبعة لصنيع خلات السليلوز

2.1.IV دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لخلات السليلوز المحضرة

تم الحصول على مردود جيد يقدر بـ (72%) من خلات السليلوز ذات مظهر خارجي ابري صغير جدا ولون الأبيض، بعد تصنيعها وتنقيتها تم اجراء دراسة بعض خصائصها من أجل اثبات التعديل الكيميائي الذي حدث لهيكل السليلوز، تم قياس درجة الانصهار لها فكانت (247°C) كما تم اختبار قابلية ذوبانها في العديد من المذيبات الشائعة التي قدمتها الدراسات السابقة وهي موضحة في الجدول (17) التالي:

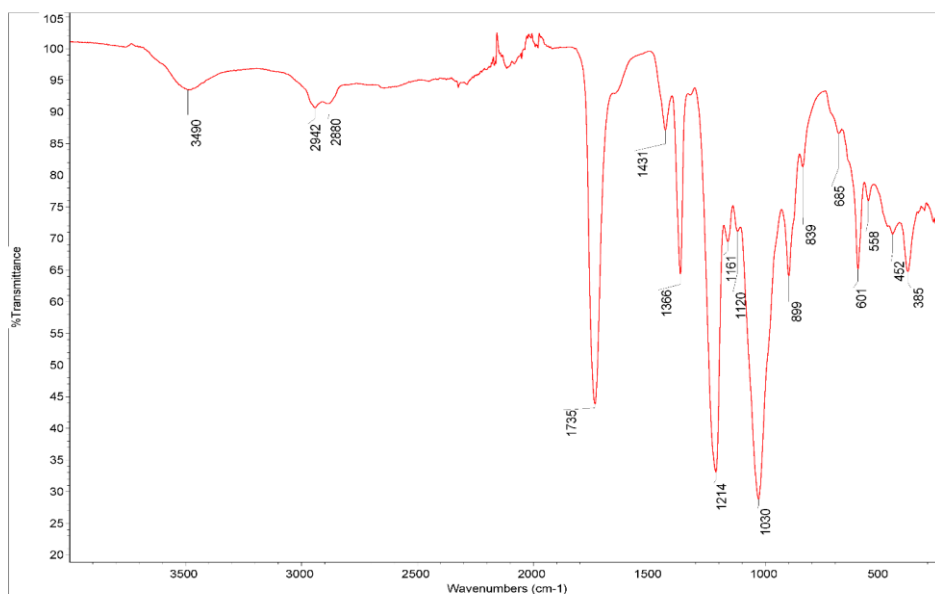
الجدول 17: يوضح إمكانية ذوبان أسيتات السليلوز المتحصل عنها في عدة مذيبات مختلفة.

المذيب	الماء المقطر	حمض الأسيتيك	أسيتون	كلوروفورم	CH ₂ Cl ₂	أسيتات الإيثيل
النتيجة	لا	نعم	لا	نعم	نعم	لا

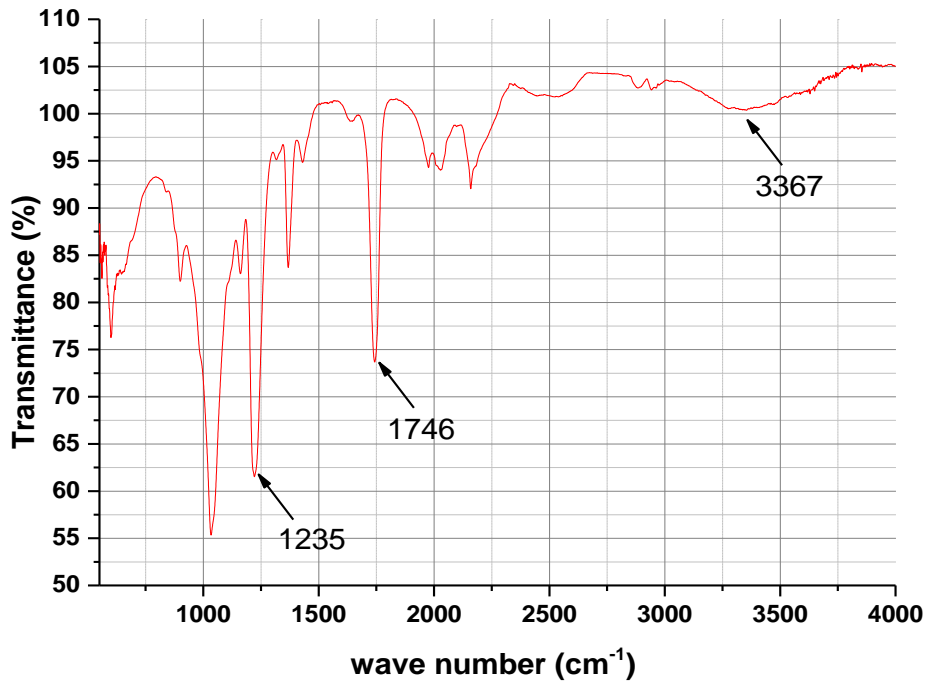
2.1.1.IV. نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

بغرض تأكيد حدوث الاستبدال في بنية الإستير المحضر ينبغي تأكيد وجود المجموعة الوظيفية الجديدة وهي (الأسيتات)، تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) بجهاز (NICOLET iS5 FT-IR).

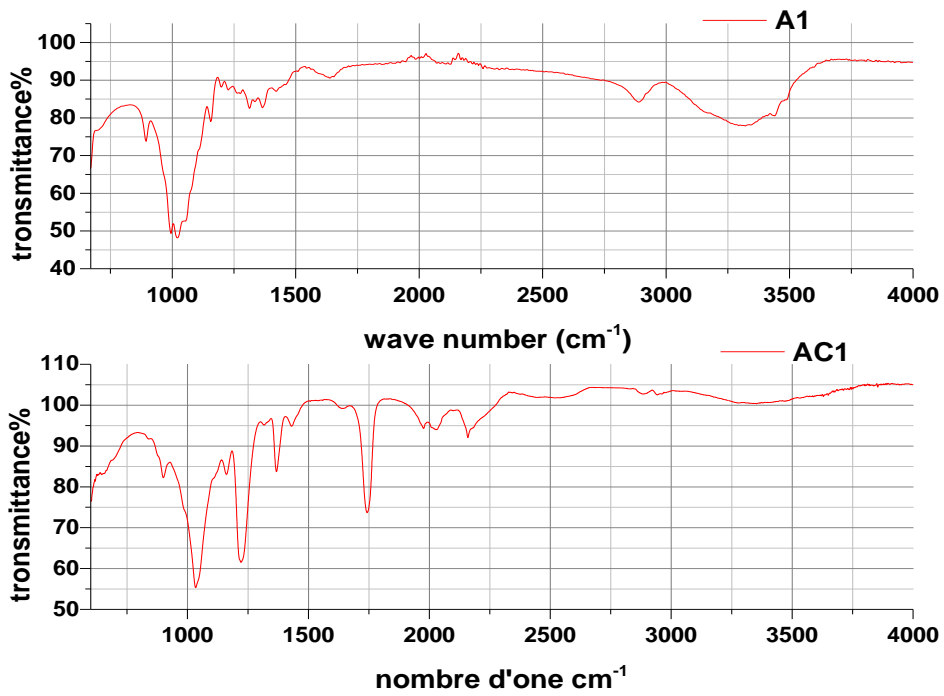
طيف الأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز المحضرة الشكل (40) قريب جدا من الطيف النظري لخلات السليلوز الشكل (41) هذا يؤكد حدوث الاستبدال ونجاح عملية التحضير، من خلال الشكل (AC-42) للأسيتات المحضرة يمكن ملاحظة اختفاء التام تقريبا للقمة (3500 cm^{-1}) المعبرة عن الوظيفة هيدروكسيل مقارنة بطيف السليلوز المستخدم الشكل (A-42)، يُستدل بذلك على حدوث الاستبدال لعدد كبير من الهيدروكسيل (-OH) إلى أسيتات (-OAc). من خلال الطيف النظري الشكل (40) والعديد من المصادر [160, 161] فإن أهم قمة مميزة لتشكل خلات السليلوز هي (1746 cm^{-1}) المعبرة عن كربونيل (C=O) لمجموعة الأسيتات (O-CO-CH₃)، نلاحظ ظهور هذه القمة في طيف خلات السليلوز المحضرة، كما نلاحظ وجود القمة (1235 cm^{-1}) المعبر عن الرابطة (-C-O) لمجموعة الأسيتات (O-CO-CH₃). من خلال هذه المقارنات يمكن تأكيد تكون المادة المراد تحضيرها وهي أسيتات السليلوز ولا يمكن تأكيد ما إذا كانت هذه الخلات ثنائية أو ثلاثية أو خليط بينهما.



الشكل 40: طيف الأشعة تحت الحمراء الأصلي لخلات السليلوز [162]



الشكل 41: طيف الأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز المحضرة



الشكل 42: طيف الأشعة تحت الحمراء للسليلوز المستخلص وخلات السليلوز المحضرة منه.

2.IV. تصنيع مستشعر النفط الخام من مخلفات النخيل

في الصناعة البتروكيمياويات يعتبر توصيف النفط عاملا رئيسيا في عملية التكرير، في هذا المجال اكتسبت التقنيات الطيفية أهمية كبيرة لقدرتها واحتوائها على معلومات مهمة تتعلق بالخصائص الكيميائية للعينات [163]

في الحقيقة النفط الخام يحتوي على خليط من المركبات الأليفاتية والعطرية ومركبات عضوية ذات الوزن الجزيئي العالي [164] مما يجعله غير متجانس في خواص (heterogeneity) ومعقد جدا الأمر الذي يصعب من دراسته وتحليله، عادة ما يتم تمييز البترول الخام باستخدام كروماتوغرافيا السائلة أو الغاز وهي طرق مكلفة وتتطلب معالجات مسبقة، يمكن أيضا استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) التي سهلت من عملية التحليل فهي بسيطة، سريعة و منخفضة التكلفة ولكن لها العديد من العيوب مثل تداخل الامتصاص وتشبع الإشارة عند الامتصاص العالي للعينات ذات الكثافة العالية مثل البترول.

هناك تقنية أخرى اكتسبت أهمية كبيرة جدا في هذا المجال وهي استخدام مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-visible) بسبب حساسيتها وقدرتها الانتقائية الكبيرة أصبحت تستخدم على نطاق واسع في تحليل وتصنيف عينات البترول. تعتمد هذه الطريقة على طبيعة المركبات الموجودة في البترول التي تسمى المواد الفلورية (Fluorophores) وهي موضحة في الملحق (6)، تتميز هذه المركبات بنظام ترافق وقدرتها على امتصاص الفوتونات في المجال المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتقوم بظاهرة الفلورة (Fluorescence) التي ينتج عنها طاقة منبعثة من الجزيئات أما في شكل ضوء مرئي أو ذات طول موجي معين يمكن من خلاله تمييز مكونات [165].

اهتم الباحثون بالهياكل النانو كربونية (Carbon Nano Structures) فقد استخدمت في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل: تخزين الطاقة، الإلكترونيات، الطب، استخدمت أيضا كمادة محفزة وأداة استشعار [166]. (CNS) هي عبارة عن مادة متناهية في الصغر (ultra-Small) حيث تعتبر مادة نانوية أقل من (10 nm) وذات خصائص بصرية وغير نشطة كيميائيا بإضافة إلى أنها ذات مقاومة عالية للضوء، ويمكن تحضيرها ببساطة من مواد خام متوفرة في الطبيعة [167]، يمكن استعمال (CNS) كمادة استشعار (sensor)، لأنها تعتبر مادة فلورية والتي هي كل جزيء يمتص طاقة ذات الطول الموجي المحدد ويعيد إرسالها عند طول موجي مختلف عادة ما تكون الجزيئات العضوية الفلورية عطرية وتحتوي على روابط مترافقة بشكل متناوب (فردية-مزوجة)، تحتوي هذه الجزيئات على إلكترونات غير متمركزة (delocalized electrons) تشكل سحابة حول الجزيء، عادة ما تكون عرضة للإثارة، تم العثور على أكبر أنظمة مترافقة من الإلكترونات غير الموضعية في الجرافيت وأنايب الكربون النانوية والبوليمرات الموصلة. هذه الإلكترونات عرضة للإثارة والاستجابة للطاقة الضوئية [168].

1.2.IV. الخطوات المخبرية لتحضير (CNS)**1.1.2.IV. استخلاص السليلوز من مخلفات النخيل**

بعد جمع وغسل أوراق النخيل تم طحنها وغربلتها للحصول على أحجام متقارب (30-80 Mesh) في البداية تم نقعها في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز كتلي (5%) عند درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، ثم تم غسلها بالماء عدة مرات وتجفيفها في الفرن عند (80°C) لمدة (24h). لإزالة الشمع، تم غمر بقايا الأوراق في محلول مكون من طوليان-إيثانول بنسبة حجمية (1-1) لمدة (8h)، تم غسل المخلفات باستخدام الإيثانول عدة مرات ثم تم تجفيفها في الفرن عند (80°C) لمدة (24h). لإزالة اللجنين، تم نقع البقايا في محلول بيروكسيد الهيدروجين (30%) وحمض الأسيتيك بنسبة حجمية (1-1) لمدة (7h) عند درجة الحرارة (60°C) في وجود التحريك. تم إعادة مرحلة النقع بهيدروكسيد الصوديوم في نفس الشروط بعدها تم غسل ألياف السليلوز المستخلصة جيدا بالماء المقطر إلى أن أصبح المرشح ذو درجة حموضة معتدلة في الأخير تم تجفيفها في الفرن عند (80°C) لمدة (24h) [169, 170].

2.1.2.IV. تحضير الهياكل النانوية الكربونية (CNS)

من أجل الحصول على (CNS)، تم تفحيم السليلوز المستخرج مسبقاً في فرن (muffle furnace) عند (240°C) لمدة (2h) تم الحصول على حوالي (5g) من الرماد الناعم الذي تمت معالجته بحمض النيتريك (60%) لمدة (24h) في درجة حرارة الغرفة. تم فصل الخليط بالطرد المركزي عند (12000 rpm) لمدة ساعة. تم تسخين البقايا المتحصل عليها في فرن (vacuum oven) عند (200°C).

3.1.2.IV. استشعار البصري للبتترول الخام

تم الحصول على عينات البترول الخام من منطقة (رود البياقل قرب منطقة حاسي مسعود مدينة ورقلة جنوب شرق الجزائر)، من أجل إجراء القياسات كان من الضروري تخفيف البترول الخام للحصول على محلول شفاف يمكن للضوء المرور من خلاله. لهذا السبب تم اختيار الهكسان الحلقي (Cyclohexane) وهو مذيب خالي من الروابط الثنائية وليس له أي استجابة، تم تحضير 6 عينات من البترول الخام المخفف بتركيز مختلفة موضحة في الجدول (18) تم قياس أطيايف الامتصاص لكل العينات غي درجة حرارة الغرفة عند الأطوال الموجية (350،400،450،500) نانومتر.

الجدول 18: تركيز العينات البترول المخفف بـ(Cyclohexane)

التركيز (ml/l)	العينة
0.5	1
1	2
1.5	3
2	4
2.5	5
3	6

4.1.2.IV. تشخيص الهياكل النانوية الكربونية (CNSs) والاستشعار البصري

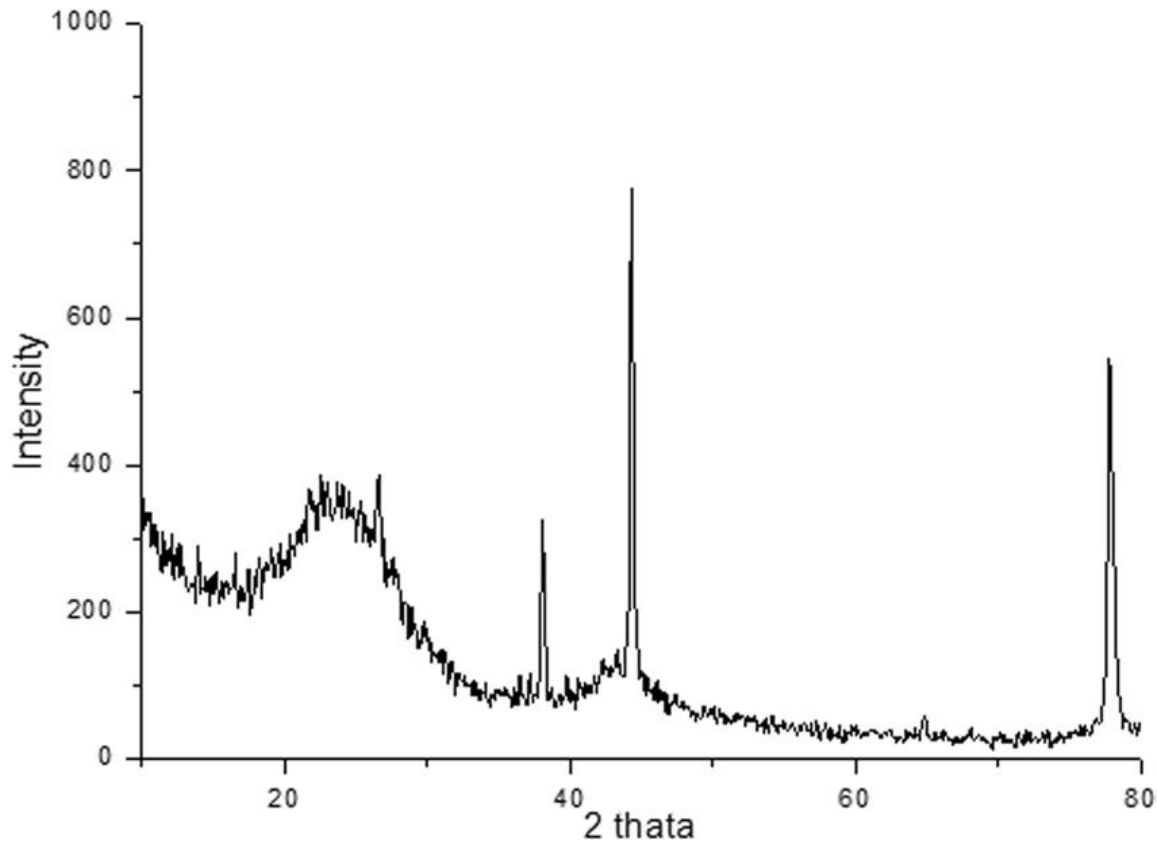
تمت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD)، باستعمال جهاز (Miniflex 600) مع إشعاع Cu- α بطول موجة $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ، تم تسجيل الأطياف في درجة حرارة الغرفة ضمن نطاق (2θ) من 20° إلى 80° بمعدل مسح قدره (0.02°) في (s^{-1}) ومن ثم حساب درجة التبلور (%Cr) لكل عينات مخلفات النخيل قبل وبعد الاستخلاص بواسطة معادلة التالية:

تم تحليل (CNS) بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام جهاز (BENCHTOP PROTO AXRD) ضمن نطاق $(2\theta=10-80^\circ)$ بدرجة زيادة قدرها (0.1°) ومصدر اشعاع Cu ($K\alpha$) ($\lambda=0.154\text{nm}$)، بينما تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) بواسطة جهاز (NICOLET iS5 FT-IR) في نطاق يمتد من $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ ، أما عن أطياف الامتصاص (UV/visible) فقد سجلت باستخدام جهاز (UV / VIS 6305) من شركة (JENWAY Company).

5.1.2.IV. نتائج حيود الأشعة السينية لـ (CNS)

الشكل (43) يمثل طيف (XRD) لحبيبات (CNS) حيث يلاحظ وجود القمة عند $(2\theta=21.68^\circ)$ التي توافق (002) وتعتبر عن الجزء الغير متبلور [171]، كما يلاحظ انعكاسين يعبران عن الجزء المتبلور عند $(2\theta=44.22^\circ)$ و $(2\theta=77.5^\circ)$ يوافقان على التوالي المستويات البلورية (100) و(110)، من خلال نفس الطيف تم حساب متوسط حجم البلورات باستعمال معادلة شيرر (Scherrer equation) رقم (6) [66] حيث تم تقديره بـ (7.0\AA) هذه النتائج تؤكد أن المادة المنتج في هذا العمل هي هياكل نانو كربونية متعددة التبلور.

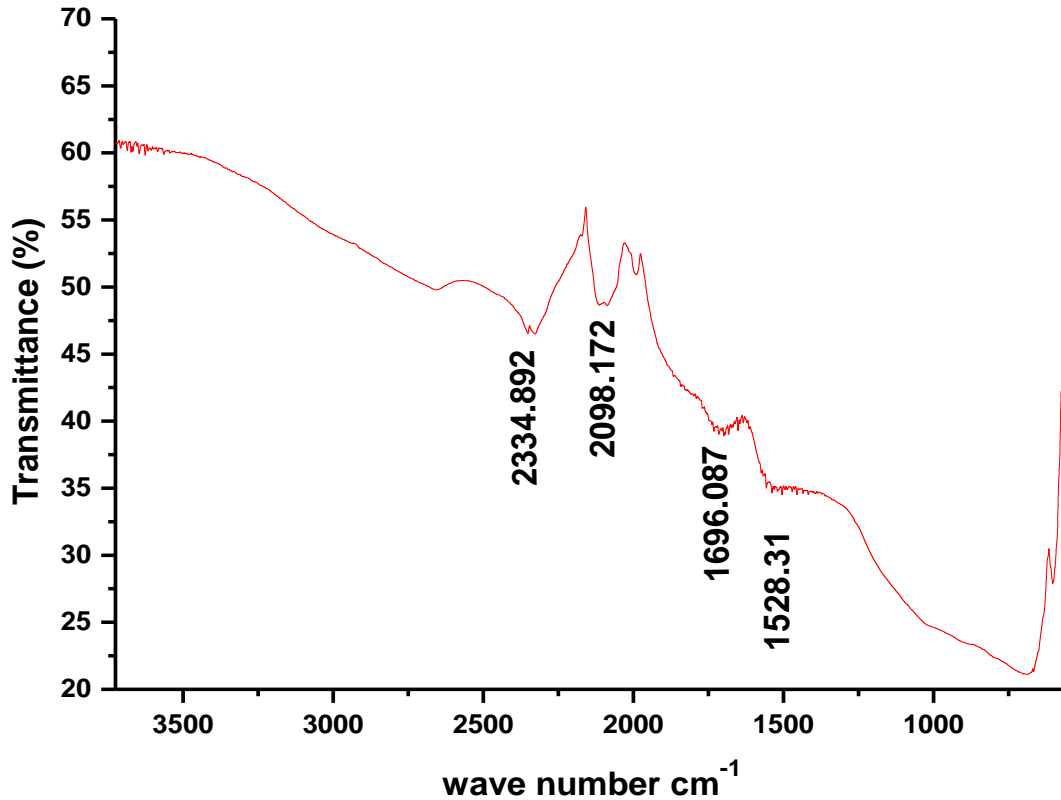
$$L_{k.h.l} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (6)$$



الشكل 43: طيف حيود الأشعة السينية لعينة (CNS) المحضرة.

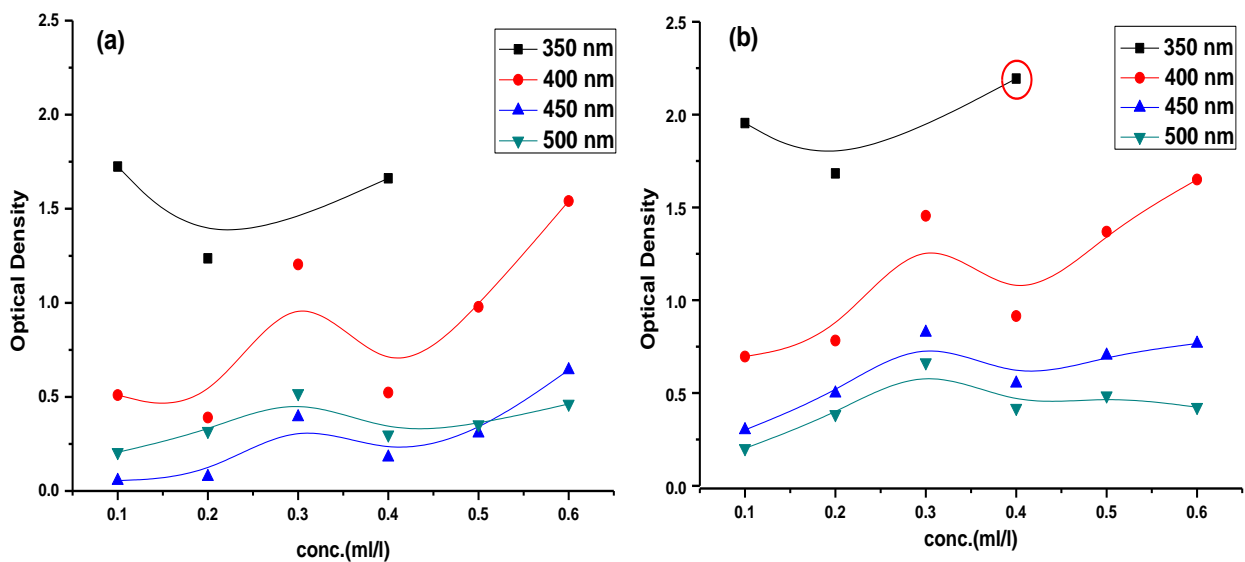
6.1.2.IV. نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (CNS)

من خلال الشكل (44) طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (CNS) يمكن ملاحظة قمة عند الطول الموجي (1696cm^{-1}) تعبر عن وجود وظيفة كربونيل ($\text{C}=\text{O}$) للمركبات الغير مشبع، القمة (1528cm^{-1}) ربما تعبر عن الرابطة ($\text{C}=\text{C}$) [172, 173]، أما (2098.17cm^{-1}) و (2334.8cm^{-1}) يمكن أن تعبر عن ثاني أكسيد الكربون غير العضوي، وتكرار كربونيل المغنيزيوم مع جزيئات الماء مشكلة روابط هيدروجينية قوية [140, 174].



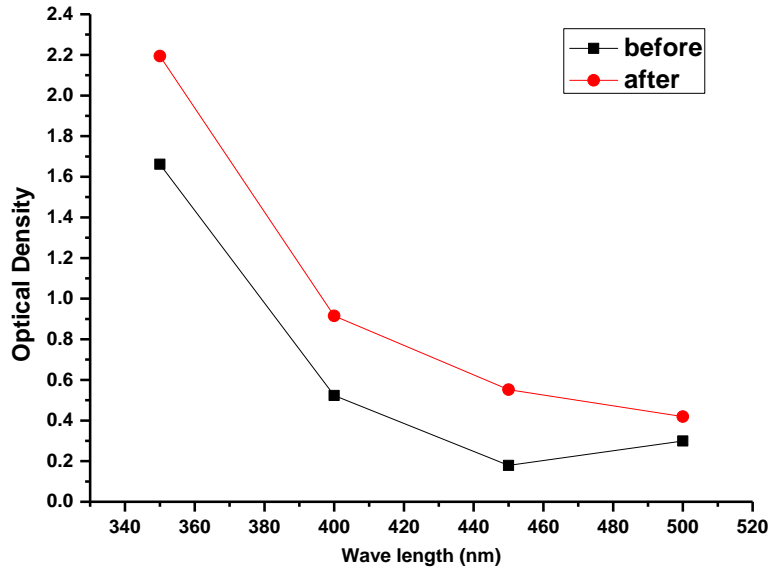
الشكل 44: طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (CNS)

2.2.IV. تأثير الهياكل النانوية الكربونية (CNS) على الاستجابة البصرية للبتروال الخام



الشكل 45: الكثافة الضوئية (OD) لعينات البتروال المحضرة: (a) قبل الإضافة (CNS)، (b) بعد الإضافة

الشكل (45) يوضح الاستجابة البصرية الممثلة في قيمة الكثافة الضوئية (Optical Density) لكل التراكيز المحضرة عند الأطوال الموجية التالية 350،400،450،500 نانومتر، من خلال المقارنة الأولية نلاحظ ارتفاع قيمة الكثافة الضوئية (OD) في كل العينات بعد إضافة (CNS). الشكل (a-27) لعينات البترول الخام قبل الإضافة كانت أفضل استجابة بصرية عند طول موجي (350nm) كما يلاحظ أيضا أن أفضل تحسن في قيمة (OD) بعد إضافة (CNS) كانت في نفس الطول الموجي عند التركيز (0.4 ml/l) حيث كانت (1.66) قبل الإضافة لتصبح (2.19) بعدها كما هو واضح في الشكل (45) والشكل (46).



الشكل 46: تأثير تغير الطول الموجي على قيمة الكثافة الضوئية عند التركيز (0.4ml/l) قبل وبعد إضافة (CNS).

الختامة

تركزت هذه الدراسة حول تشخيص وتثمين بقايا شجرة نخيل باعتبار هذه الشجرة ذات انتشار واسع بالإضافة إلى كمية مخلفاتها الكبيرة ومحدودية استعمالها خاصة مع التطور الحاصل وقد خصصنا بحثنا هذا لدراسة خمسة أجزاء من مخلفات هذه الشجرة وهي (الغمد 01، الغصن 02، الكرناف 03، الجريد 04، الليفة 05).

في البداية تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأجزاء حيث قمنا بقياس المادة الجافة فكانت متقاربة وقابلية التبلل التي أظهرت فيها عينة (الجريد 4) قابلية أعلى للتبلل مقارنة بباقي العينات حيث (0.5g) استغرق 22 ثانية ليتبلل كليا، كما تم تقديم الوصف البصري للعينات حيث تراوح لونها من البني الداكن إلى الأبيض قليل الاصفرار، كخطوة أعمق في التشخيص تم فحص خصائص البنية المورفولوجية للعينات بالاستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) فكانت كل عينة تختلف في الشكل والحجم والمسام والسطح الخارجي ولكن تتحد في وجود مناطق غير منتظمة، تم أيضا إجراء تشخيص آخر مهم وهو حيود الأشعة السينية (XRD) بغرض تحديد نسبة التبلور في الألياف المدروسة لأنه كما ذكرنا سابقا أن ألياف اللجنوسليلوز تتكون من منطقة متبلورة وأخرى غير متبلورة، يتراوح مؤشر التبلور في العينات الخام ما بين (26.23-43.65%)، باستعمال تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) تم تحديد العناصر الكيميائية في العينات فكانت الأجزاء الخمسة تحتوي على الكربون والأكسجين بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى (Cl, K, Mg, Ca..)، في الأخير تم فحص الوظائف الكيميائية للمخلفات عن طريق تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR)، كل الأطياف أظهرت القمم المعبرة عن وجود السليلوز مع بعض القمم الأخر التي تعبر عن وجود مواد الغير سليلوزية كالجنين والهيميسليلوز.

كثمين لبقايا شجرة النخيل بعد هذه الدراسة المستفيض لها قمنا بتحديد طريقة للاستخلاص السليلوز خاصة بهذا البحث وذلك بعد دراسة العديد من الاعمال السابقة حيث تهتم هذه الطريقة المتبعة بنزع كل المواد الغير سليلوزية عبر ثلاثة مراحل رئيسية وهي (1) نزع المواد الشمعية، (2) العلاج القلوي (Alkali treatment)، (3) التبييض (Bleaching) تم تطبيقها في استخلاص السليلوز من الأجزاء الخمسة بالإضافة إلى ذلك تم تحديد مكونات بقايا النخيل حيث كان مردود السليلوز يتراوح ما بين (37.76-41.46%)، نسبة الهيميسليلوز (16.67-20.15%)، اللجنين (20.56-27.58%)، كما قمنا أيضا بتحديد نسبة الرماد فكانت (6.73-8.94%) ونسبة المواد المستخلصة (6.73-10.24%)، السليلوز المستخلص كان عبارة عن ألياف بيضاء من خلال الفحص بالعين المجردة تبين أنها خالية من الشوائب، قمنا بفحص ألياف السليلوز المستخلصة بالاستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، تحليل الأشعة السينية (XRD)، الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FT-IR)، تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) حيث أكدت كل النتائج على كفاءة الطريقة المستعملة في استخلاص وتنقية ألياف السليلوز

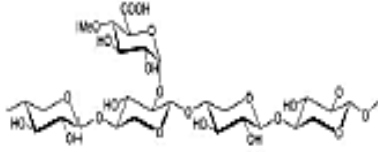
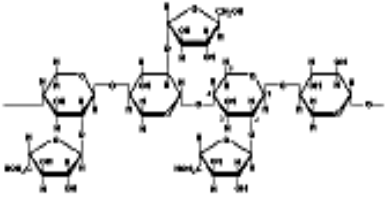
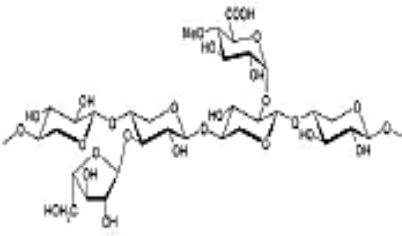
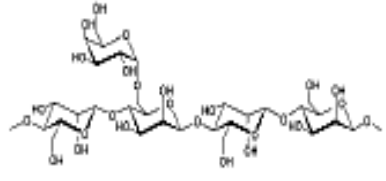
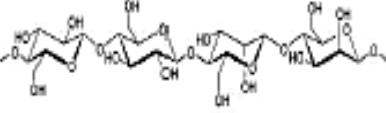
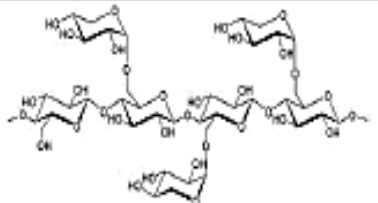
من بقايا النخيل كما أن نسبة التبلور تراوحت ما بين (54.48-76.43%) وهي مؤشر جيد، شكل الألياف المنتظم بالإضافة إلى أبعادها الصغير سيمكننا مستقبلا من استعمالها في مجموعة واسعة من التطبيقات.

في محاولة منا لتثمين الياف السليلوز المستخلصة من بقايا شجرة النخيل تم تحضير أحد أهم مشتقاتها وهي خلات السليلوز عن طريق عملية استله (Acetylation) باستخدام مزيج من حمض الخليك اللامائي وحمض الخليك الثلجي مع حمض معدني (H_2SO_4) كعامل مساعد، تم الحصول على خلات سليلوز ذات مظهر خارجي ابري صغير جدا ولون الأبيض ودرجة انصهار ($247^{\circ}C$) غير ذوابة في الماء المقطر، الأسيتون وأسيتات الايثيل، بينما لها قابلية الذوبان في حمض الأسيتيك، كلوروفورم، تم حساب مردودها كان يقدر بـ(72%)، كخطوة مهمة تم تأكيد حدوث الاستبدال وتحضير خلات السليلوز من خلال طيف (FT-IR) وذلك بمقارنته مع الطيف الأصلي لها.

من خلال نفس المخلفات وبطريقة بسيطة جدا تم تصنيع مادة يمكن أن يكون لها أفاق علمية واسعة في مجال البتروكيماويات وهي الهياكل النانو كربونية (Carbon Nano Structures)، تم تشخيص (CNS) المحضرة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) والأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) وقد أظهرت حصولنا على هياكل نانو كربونية، كخطوة ثانية استعملت المادة المحضرة كمستشعر لجودة البترول الخام بطريقة سريعة تعتمد على الأشعة فوق البنفسجية وقيمة الكثافة الضوئية الناتج عن العينات ركزت الدراسة على تحديد الطول الموجي وتركيز عينة البترول الخام المناسبين، وقد أظهرت النتائج أنه يمكن استعمال هذه الهياكل كمستشعر كما بينت أن الطول الموجي (350nm) والتركيز (0.4 ml/l) مناسبين لتحديد جودة البترول باستعمال (CNS).

الملحق

الملحق 1: أمثلة على البنيات المختلفة للهيميسليلوز المتواجد في ألياف الجنوسليلوز [175]

Hémicellulose		Structure		Source
D-xyloglycane	Glucuronoxylanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-D-xylopyranose Résidu : Acide 4-O methyl- α -D-glucopyranosyluronique		Bois durs Fruits Graines Betteraves Peaux de raisins
	Arabinoxylanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dxylopyranose Résidu : α -L-arabinofuranose		Céréales
	Arabinoglucuronoxylanes et Glucuronoxylanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dxylopyranose Résidus : Acide 4-Omethyl- α -D-glucopyranosyluronique et α -L-arabinofuranose		Conifères Tissus lignifiés des herbes et céréales
D-Mannoglycane	Galactomannanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dmannopyranose Résidu : β -Dgalactopyranose		Palmiers Dattes Graines de Guar Graines de café vert Graines de caroube
	Glucomannanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dmannopyranose Résidu : β -Dglucopyranose		Bois durs
D-xylo-D-glucanes		Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dglucopyranose Résidu : α -D-xylopyranose		Herbes Bulbes d'oignons

الملحق 2: عيوب ومميزات المعالجات الكيميائية المختلفة [127].

TABLE 3: Functionality, advantages, and limitations for each chemical treatments.

Chemical	Mode of action	Advantages	Disadvantages/limitation	Remarks
Dilute acid				
Sulfuric acid, phosphoric acid [36]	(1) Removal of hemicellulose	(1) Higher reaction rates (2) Increase the accessibility of cellulose	(1) Form by-product (fermentation inhibitors) (2) High cost and expensive construction material due to acidic environment (3) Corrosive to reactor	Minimal degradation of lignin and cellulose
Concentrated acid				
Sulfuric acid, phosphoric acid [37]	(1) Solubilisation of hemicellulose and direct hydrolysis of cellulose to glucose	(1) Suitable to all types of biomass	(1) Uncontrolled hydrolysis process (2) Corrosive to reactor	Suitable for the glucose synthesis (saccharification of biomass)
Alkaline hydrolysis				
Sodium hydroxide, calcium hydroxide [38, 39]	(1) Removal of lignin (major) (2) Removal of hemicellulose (3) Cellulose swelling	(1) High solubilisation of lignin (2) Low formation fermentation inhibitors	(1) High cost of chemical (2) Alteration of lignin structure	Suitable to use prior to direct fermentation of carbohydrates
Organosolv				
Mixture of organic solvent and water [40]	(1) Extraction of lignin (2) Complete solubilisation of hemicellulose	(1) High recovery of lignin (2) Organic solvent used can be recycled and reused (3) No grinding/milling of biomass feedstock (4) Selective pretreatment method for lignin extraction	(1) High cost of solvent (2) High energy consumption during solvent recovering process	Suitable for lignin fractionation process where high content of lignin can be recover for specialty chemical synthesis
Ionic liquid				
Imidazolium salts [41]	(1) Extraction of lignin (2) Decrease the cellulose crystallinity index (3) Carbohydrate dissolution	(1) IL is high thermal stability and low volatility	(1) High cost of chemicals.	The effects towards hemicellulose and lignin are depending on the nature of ionic liquid used
Oxidative delignification				
Hydrogen peroxide [42]	(1) Solubilisation of lignin and hemicellulose. (2) Bleaching effect to the pulp	(1) Efficient in removal of lignin (2) Increase biomass digestibility	(1) High costs of chemicals	Suitable for cellulose bleaching where lignin and hemicellulose will degrade in the presence of alkali

الملحق 3: كمية مكونات ألياف مخلفات النخيل مجمعة من عدة دراسات سابقة [143].

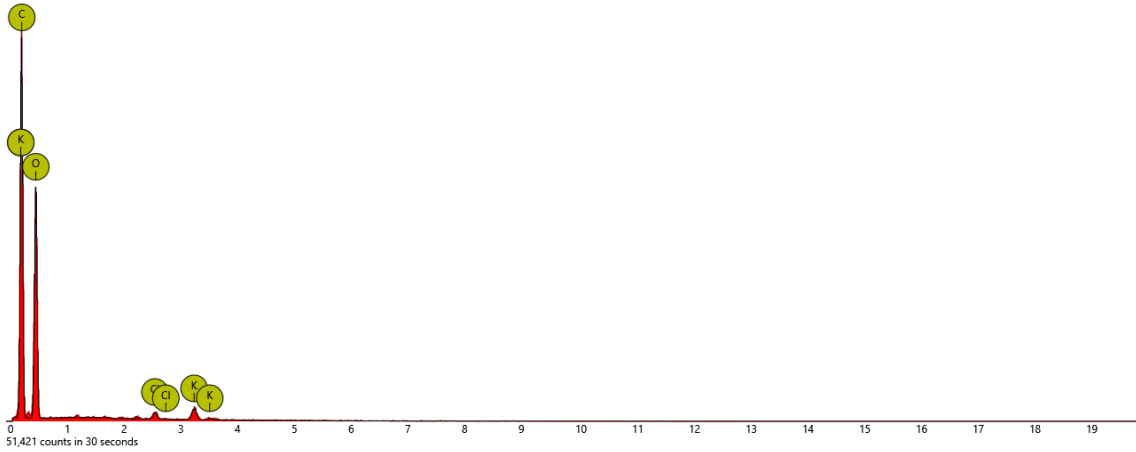
Date palm part	Cultivar	Cellulose (%)	Lignin (%)	Hemicellulose (%)	Ref.
Midribs	–	45	29.8	29.8	Khiari et al. (2010)
	–	38.26	22.53	28.17	Mirmehdi et al. (2014)
	Barhi	44.14 ± 2.1	25.93 ± 2.8	29.93 ± 1.56	(Nasser 2014)
	Khodry	45.74 ± 1.7	29.37 ± 2.1	24.9 ± 2	Nasser (2014)
	Khalas	44.91 ± 3.8	25.82 ± 3.4	29.27 ± 3.1	Nasser (2014)
	Sukkari	41.63 ± 1.4	30.07 ± 2.5	28.31 ± 2.4	Nasser (2014)
	Sullaj	42.93 ± 2.6	30.09 ± 1.8	26.98 ± 1.2	Nasser (2014)
	–	46.41	–	25.89	Nasser and Al-Mefarrej (2011)
	–	39.8 ± 0.9	14 ± 0.9	31.4 ± 3.2	Saadaoui et al. (2013)
	–	35.87	26.89	28.58	Amirou et al. (2013)
	Sukkari	45.16	26.68	28.16	Nasser et al. (2016)
	Barhi	47.84	29.6	23.1	Hegazy and Ahmed (2015)
	Saqie	48.86	31.28	19.86	Hegazy and Ahmed (2015)
	Sukkari	47.17	30.19	22.3	Hegazy and Ahmed (2015)
	Spadix stems	Sukkari	43.05	29.47	27.48
Leaflets	–	40.21	32.2	12.8	Mirmehdi et al. (2014)
	–	29.7 ± 1.3	11.6 ± 1.3	23.3 ± 1.2	Saadaoui et al. (2013)
	Sukkari	47.14	36.73	16.13	Nasser et al. (2016)
	–	58	15.3	–	Pandey and Ghosh (1995)
Mesh	–	50.6 ± 1.3	31.9 0177 1.3	8.1 ± 0.3	Saadaoui et al. (2013)
	Sukkari	47.5	39.86	12.64	Nasser et al. (2016)
	–	48	24	19	Taha et al. (2006)
	–	43 ± 2	35 ± 5	8 ± 2	Mekhermeche et al. (2016)
Stone	–	32.77	37.03	12.64	Nasser et al. (2016)
Trunk	–	43.7	16.94	38.14	Amirou et al. (2013)
	Sukkari	39.37	30.32	30.31	Nasser et al. (2016)

الملحق 4: قطر ألياف السليلوز المحسوبة ببرنامج (image J 1.53e)

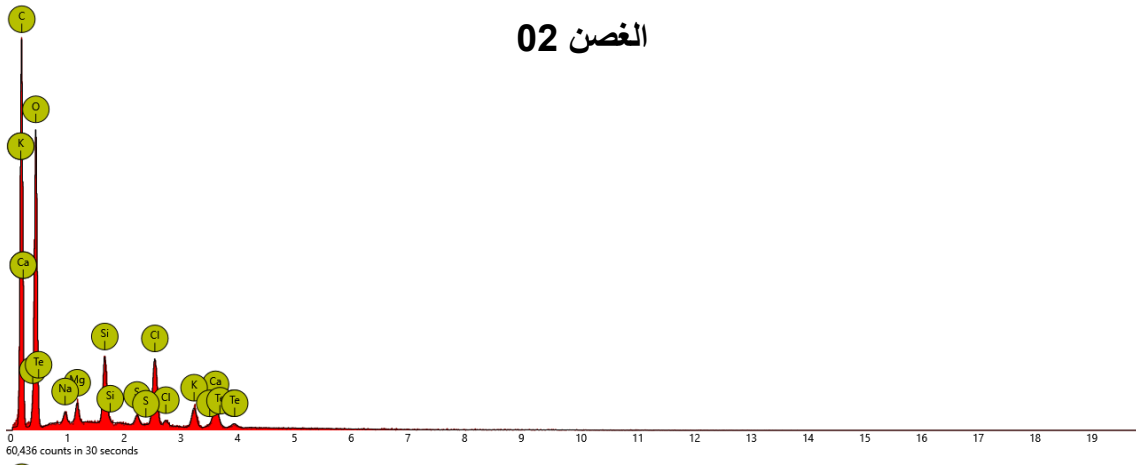
الليفة 05	الجريد 04	الكرناف 03	الغصن 02	الغمد 01	العينات
5.745	6.172	9.285	8.217	5.095	القطر
6.522	4.246	2.417	7.325	4.358	
4.626	5.11	5.94	7.625	1.974	
7.248	5.606	4.148	7.639	5.16	
7.312	5.057	2.881	7.899	4.507	
5.584	6.905	2.83	4.915	5.542	
6.719	5.19	4.435	8.308	5.559	
6.373	3.708	4.281	8.308	5.566	
3.563	3.052	3.706	5.62	4.21	
6.265	5.123	5.94		5.673	
3.563	5.182	6.673		3.187	
5.251	6.1	4.475		5.318	
	5.856			2.517	
	4.643			6.374	
	4.235			5.181	
	5.548			4.309	
5.73	5.10	4.75	7.32	4.65	المتوسط

الملحق 5: طيف التحليل الكيميائي (EDS) للعينات قبل المعالجة الكيميائية

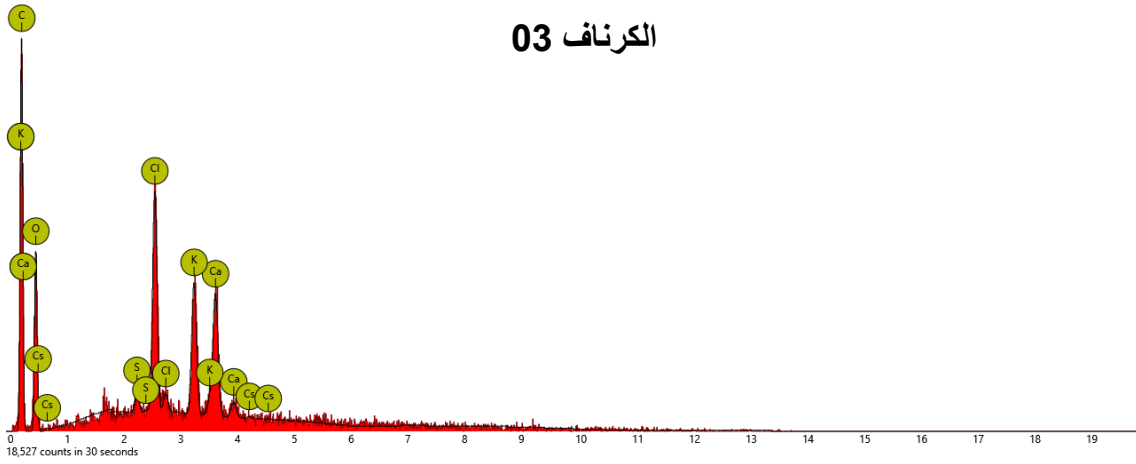
01 الغمد



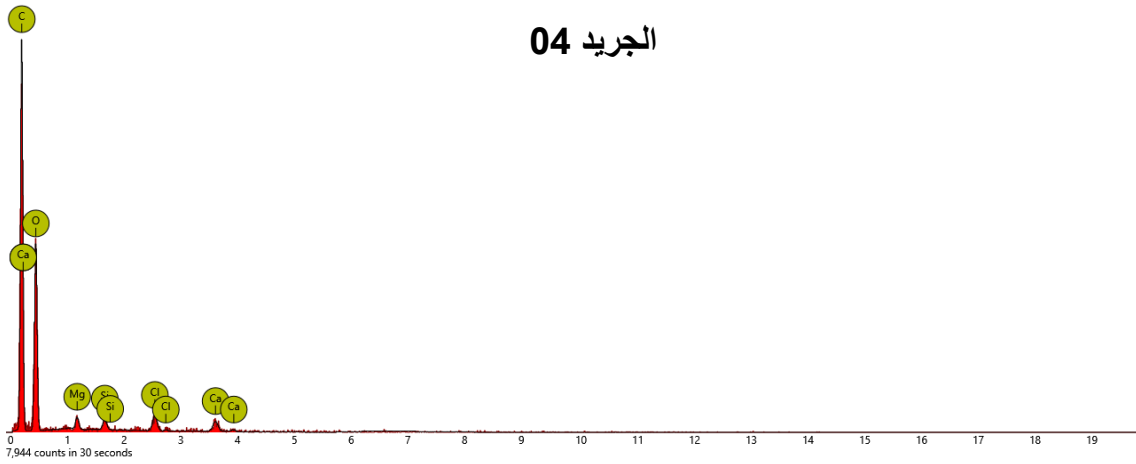
02 الغصن



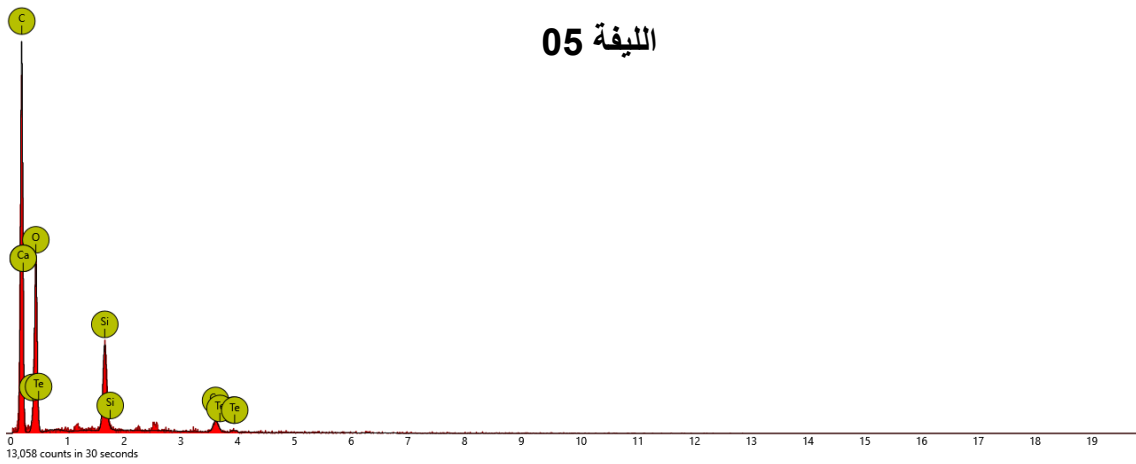
03 الكرناف



04 الجريد

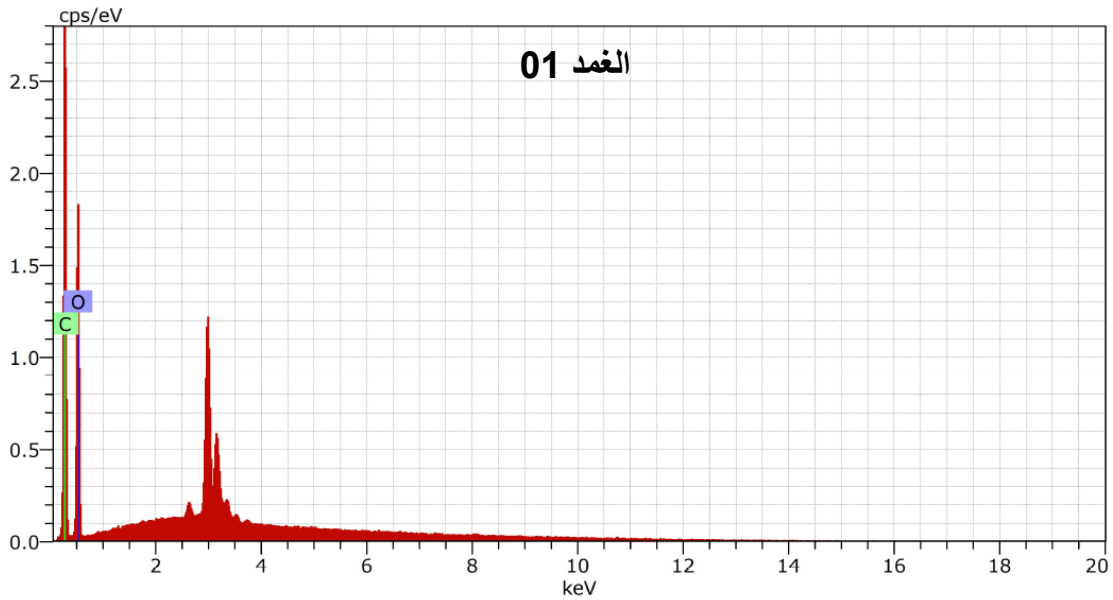


05 الليفة

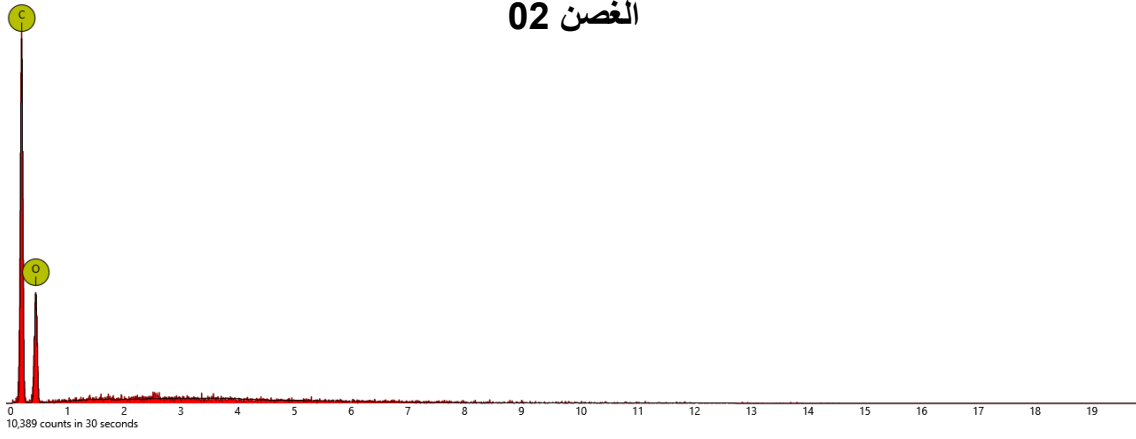


طيف التحليل الكيميائي (EDS) للعينات بعد المعالجة الكيميائية

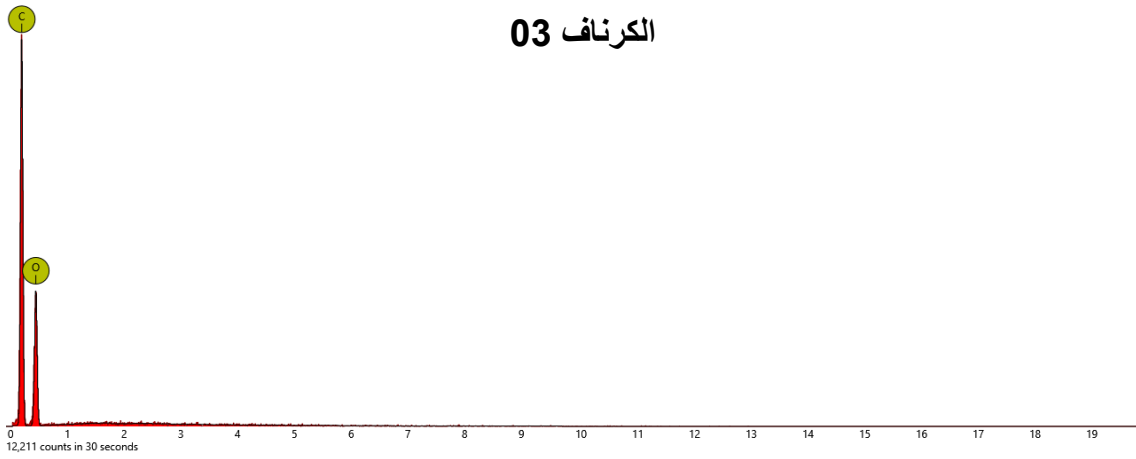
01 الغمد



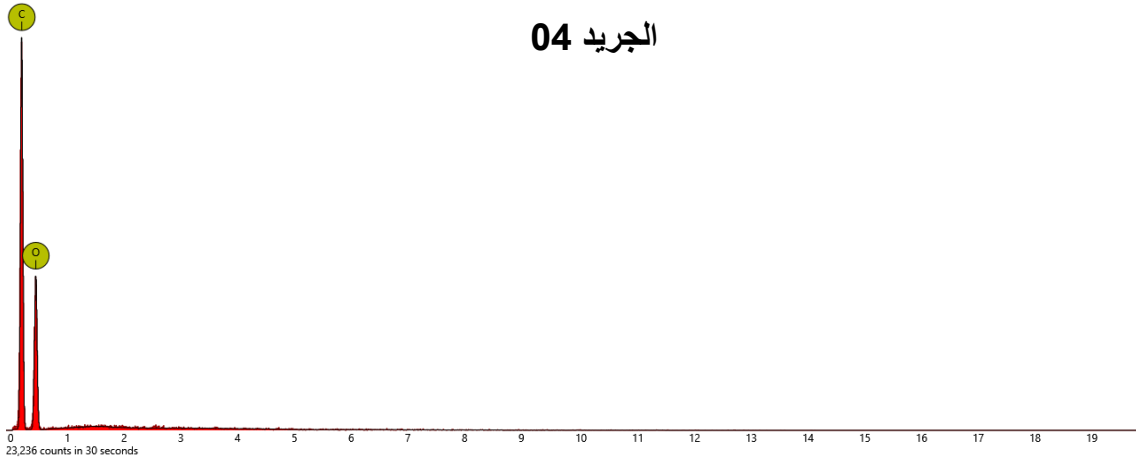
02 الغصن

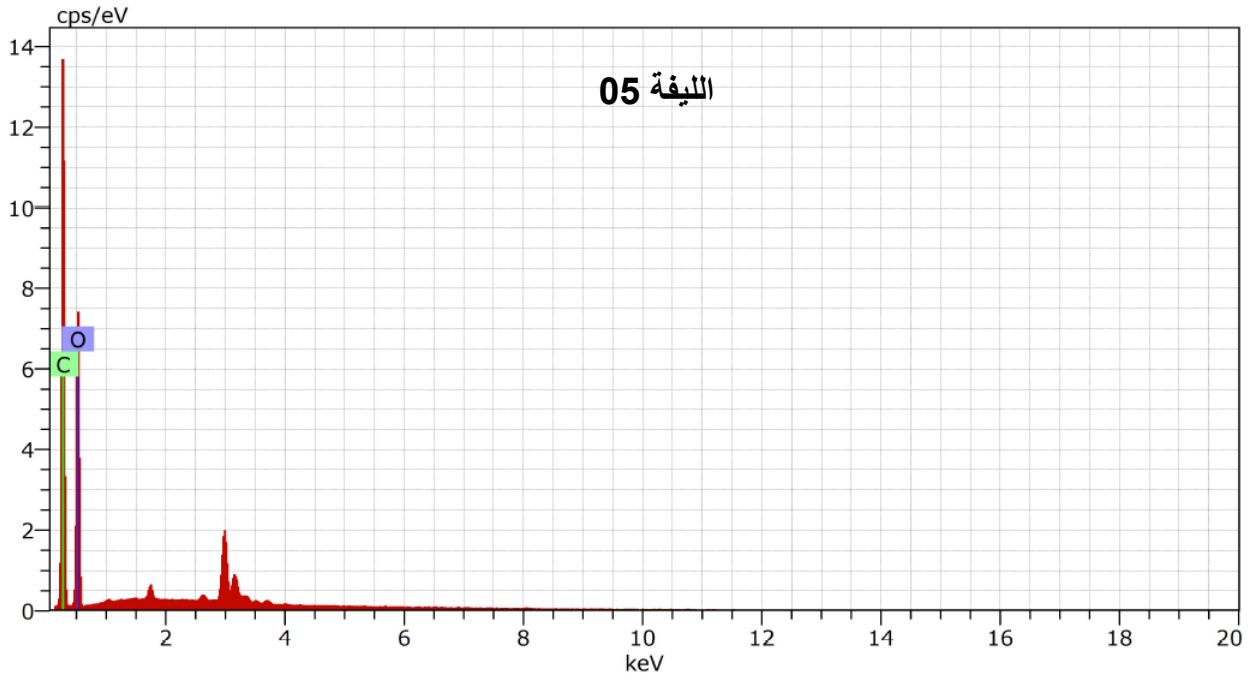


03 الكرناف


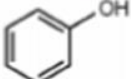
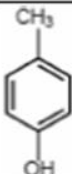
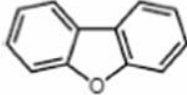
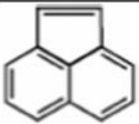
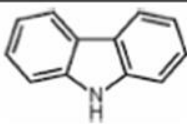
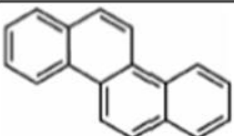
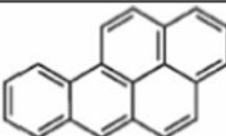
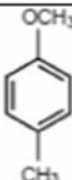
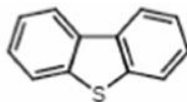
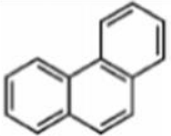

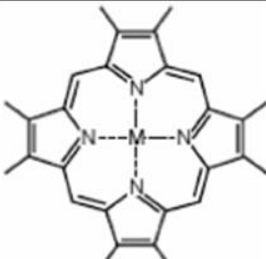
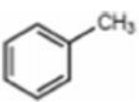
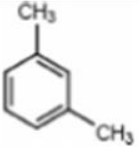
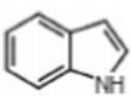
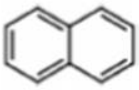
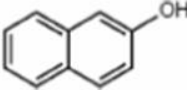
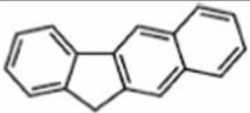
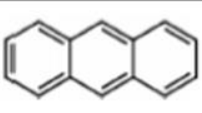


04 الجريد





الملحق 6: بعض المركبات الفلورية (Fluorophores) الموجود في البترول [176]

Fluophore	Chemical structure	Fluophore	Chemical structure
Benzene		Phenol	
p-cresol		dibenzofuran	
Acenaphthene		Carbazole	
Chrysene		Benzo(a)pyrene	
p-methyl anisole		dibenzothiophene	
Phenanthrene		Pyrene	
Porphyrin		Toluene	
m-Xylene		Indole	
Naphthalene		2-Naphthol	
2,3-Benzofluorene		Anthracene	

قائمة المراجع

References

1. Popenoe, P., *The Date Palm*. 1973: Field Research Projects.
2. Dowson, V., *Date production and protection: with special reference to North Africa and the Near East*. 1982: FAO.
3. Danthine, H. and F.u.d. Belgique, *Le palmier-dattier et les arbres sacrés dans l'iconographie de l'Asie occidentale ancienne: Album*. 1937: P. Geuthner.
4. Zohary, D., M. Hopf, and F.H.B.D.M. Hopf, *Domestication of Plants in the Old World: The Origin and Spread of Cultivated Plants in West Asia, Europe, and the Nile Valley*. 2000: Oxford University Press.
5. (زياد، ع.إ.،، زراعة نخيل التمر. 2005، منظمة الأغذية والزراعة التابعة للأمم المتحدة (فاو).
6. Robinson, M., B. Brown, and C.F. Williams, *The date palm in southern Nevada*. Nevada: The University of Nevada, 2012. **23**.
7. Dowson, V.H.W., *Dates and Date Cultivation of the 'Iraq*. 1923: Agricultural directorate of Mesopotamia.
8. Rhouma, A., *Le palmier dattier en Tunisie: Le patrimoine génétique*. 1994: Arabesques.
9. Munier P., *Le palmier dattier*. 1973: Ed. G.P. Maisonneuve et Larose, Paris.
10. Barreveld, W., *Date palm products. Foods and Agriculture Organization of the United Nations, Rome*. Agricultural Services Bulletin, 1993. **101**: p. 40.
11. Hannachi, S., D. Khitri, and A. Benkhalifa, *Brac de la Perrière RA, 1998*. Inventory variety of palm Algeria, National Agency for Education and publishing (ANEP), Algeria.
12. Zaid, A., et al., *Date Palm Cultivation*. 2002: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
13. علي، غ.ح.ح.، أطلس أصناف نخيل التمر في دولة الإمارات العربية المتحدة. 2008: مركز زايد للتراث والتاريخ،
14. OIHABI, A., *Effect of vesicular arbuscular Mycorrhizae on Bayoud disease and date palm nutrition*. 1991, University of Marrakech, . p. 199.
15. Peyron, G., *Cultiver le palmier-dattier*. 2000: Editions Quae.
16. Bliss, D., *Omphalia root rot of the date palm*. Hilgardia, 1944. **16(2)**: p. 15-124.
17. TourerN, G., *Le palmier dattier culture et production*. Al awamia, 1967.
18. Marchal J., *Le palmier dattier, l'analyse végétale dans le contrôle de l'alimentation des plantes tempérés et tropicales*. Lavoisier, Paris. 1984.
19. Nixon, R., *Can a date palm carry too many leaves*. Ann. Rep. Date growers' Inst, 1947. **24**: p. 23-27.
20. Babahani, S., *Contribution à l'amélioration de quelques aspects de la conduite du palmier dattier (Phoenix dactylifera L.)*. Mem. de Magister. INA. El Harrach. Alger, 1998.

21. FOSTAT. *Agro-Statistics Database. Food and Agriculture Organization of the United Nations.*, . 2018 [cited 20 Mai 2018; Available from: http://umw_fio.org/corp/copvnght/en/
22. أم. سيد, ترقية التجارة الخارجية الجزائرية خارج المحروقات: زراعة التمور and سفیان, ب.ع.ا. Ru'á Iqtisādīyah, 2013. **265**(1663): p. 1-26.
23. Klass, D.L., *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals.* 1998: Elsevier.
24. Thakur, V.K. and M.K. Thakur, *Recent advances in green hydrogels from lignin: a review.* International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 834-847.
25. Lennartsson, P.R., C. Niklasson, and M.J. Taherzadeh, *A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor.* Bioresource technology, 2011. **102**(6): p. 4425-4432.
26. Chehma, A. and H. Longo, *Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail.* Revue des énergies renouvelables, 2001: p. 59-64.
27. Basu, P., *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory.* 2013: Elsevier Science.
28. Fowler, P.A., J.M. Hughes, and R.M. Elias, *Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006. **86**(12): p. 1781-1789.
29. Fowler, P.A., J.M. Hughes, and R.M. Elias, *Biocomposites from crop fibres and resins.* Iger Innovations, 2007: p. 66-68.
30. Van De Ven, T.G.M. and L. Godbout, *Cellulose: Fundamental Aspects.* 2013: IntechOpen.
31. Harrington, J., *Micro Fibril Angle in Wood.* Ed BG Butterfield IAWA/IUFRO, 1998.
32. Le Moigne, N., et al., *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites: Fundamentals, Modifications and Characterization.* 2018: Springer.
33. Sjostrom, E., *Wood chemistry: fundamentals and applications.* 1993: Gulf professional publishing.
34. Menon, V. and M. Rao, *Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept.* Progress in energy and combustion science, 2012. **38**(4): p. 522-550.
35. Belgacem, M.N. and A. Gandini, *Monomers, polymers and composites from renewable resources.* 2011: Elsevier.
36. Sluiter, A., et al., *Determination of extractives in biomass: laboratory analytical procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory. Technical report: NREL/TP-510-42619.* 2008.
37. Ahmad, M., et al., *Development of novel assays for lignin degradation: comparative analysis of bacterial and fungal lignin degraders.* Molecular Biosystems, 2010. **6**(5): p. 815-821.

38. Yokoyama, S. and Y. Matsumura, *The Asian biomass handbook: a guide for biomass production and utilization*. The Japan Institute of Energy, 2008: p. 61-62.
39. Torres, F., et al., *Cellulose based blends, composites and nanocomposites*, in *Advances in Natural Polymers*. 2013, Springer. p. 21-25.
40. Aulin, C., et al., *Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostuctures • Their Surface Properties and Interaction with Water*. Langmuir, 2009. **25**(13): p. 7675-7685.
41. Kumar, R., R.K. Sharma, and A.P. Singh, *Cellulose based grafted biosorbents-Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **232**: p. 62-93.
42. Yang, S., et al., *Valorization of lignin and cellulose in acid-steam-exploded corn stover by a moderate alkaline ethanol post-treatment based on an integrated biorefinery concept*. Biotechnology for biofuels, 2016. **9**(1): p. 238.
43. Brinchi, L., et al., *Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications*. Carbohydrate polymers, 2013. **94**(1): p. 154-169.
44. Dalena, F., A. Basile, and C. Rossi, *Bioenergy systems for the future: prospects for biofuels and biohydrogen*. 2017: Woodhead Publishing.
45. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
46. Moon, R.J., et al., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3941-3994.
47. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
48. Klemm, D., et al., *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte chemie international edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
49. Varshney, V. and S. Naithani, *Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources*, in *Cellulose fibers: Bio-and nano-polymer composites*. 2011, Springer. p. 43-60.
50. Kovalenko, V.I., *Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds*. Russian Chemical Reviews, 2010. **79**(3): p. 231.
51. Dufresne, A., *Chemical modification of nanocellulose*. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 2012: p. 147-192.
52. Chen, H., *Chemical composition and structure of natural lignocellulose*, in *Biotechnology of lignocellulose*. 2014, Springer. p. 25-71.
53. Lindman, B., G. Karlström, and L. Stigsson, *On the mechanism of dissolution of cellulose*. Journal of molecular liquids, 2010. **156**(1): p. 76-81.
54. Medronho, B., et al., *Rationalizing cellulose (in) solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions*. Cellulose, 2012. **19**(3): p. 581-587.

55. Bergensträhle, M., et al., *Simulation studies of the insolubility of cellulose*. Carbohydrate research, 2010. **345**(14): p. 2060-2066.
56. Biermann, O., et al., *Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(20): p. 3822-3825.
57. Miyamoto, H., et al., *Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations*. Carbohydrate research, 2009. **344**(9): p. 1085-1094.
58. Yamane, C., et al., *Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy*. Polymer journal, 2006. **38**(8): p. 819-826.
59. Medronho, B. and B. Lindman, *Competing forces during cellulose dissolution: from solvents to mechanisms*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014. **19**(1): p. 32-40.
60. Ioelovich, M., *Cellulose: nanostructured natural polymer*. 2014: LAP LAMBERT Academic Publishing.
61. Lin, J.S., M.-Y. Tang, and J.F. Fellers, *Fractal Analysis of Cotton Cellulose as Characterized by Small-Angle X-ray Scattering*, in *The Structures of Cellulose*. 1987, American Chemical Society. p. 233-254.
62. Maheswari, C.U., et al., *Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue—Cocos nucifera L*. Biomass and bioenergy, 2012. **46**: p. 555-563.
63. Jonjankiat, S., T. Wittaya, and W. Sridach, *Improvement of poly (vinyl alcohol) adhesives with cellulose microfibre from sugarcane bagasse*. 2011.
64. Sirviö, J.A., et al., *Optimization of dicarboxylic acid cellulose synthesis: reaction stoichiometry and role of hypochlorite scavengers*. Carbohydrate polymers, 2014. **114**: p. 73-77.
65. Alemdar, A. and M. Sain, *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls*. Bioresource technology, 2008. **99**(6): p. 1664-1671.
66. Kale, R.D., P.S. Bansal, and V.G. Gorade, *Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(1): p. 355-364.
67. Khenblouche, A., et al., *Extraction and characterization of cellulose microfibrils from Retama raetam stems*. Polímeros, 2019. **29**(1).
68. Quiroz-Castañeda, R.E. and J.L. Folch-Mallol, *Hydrolysis of biomass mediated by cellulases for the production of sugars*. Sustainable degradation of lignocellulosic biomass techniques, applications and commercialization. InTech, 2013: p. 119-155.
69. Wada, M., et al., *The structure of celluloses*. Powder Diffraction, 2008. **23**(2): p. 92-95.
70. Nishiyama, Y., P. Langan, and H. Chanzy, *Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber*

- diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(31): p. 9074-9082.
71. Nishiyama, Y., et al., *Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(47): p. 14300-14306.
 72. Kolpak, F. and J. Blackwell, *Determination of the structure of cellulose II*. Macromolecules, 1976. **9**(2): p. 273-278.
 73. Sarko, A., J. Southwick, and J. Hayashi, *Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 7. Crystal structure of cellulose III and its relationship to other cellulose polymorphs*. Macromolecules, 1976. **9**(5): p. 857-863.
 74. Gardiner, E.S. and A. Sarko, *Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of celluloses IVI and IVII*. Canadian journal of chemistry, 1985. **63**(1): p. 173-180.
 75. Hon, D.N. and N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded*. 2000: CRC press.
 76. Feldman, D., *Wood—chemistry, ultrastructure, reactions*, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1985. **23**(11): p. 601-602.
 77. Ho Thi, T.N., *Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco*. 2008, École de technologie supérieure.
 78. Bala, J.D., et al., *A review on biofuel and bioresources for environmental applications*, in *Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications*. 2016, Springer. p. 205-225.
 79. Carpenter, D., et al., *Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 384-406.
 80. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Index to Volumes 1 - 26*. 2007: Wiley.
 81. Petkowicz, C., F. Reicher, and K. Mazeau, *Conformational analysis of galactomannans: from oligomeric segments to polymeric chains*. Carbohydrate Polymers, 1998. **37**(1): p. 25-39.
 82. Araújo, J.D.P., *Production of vanillin from lignin present in the Kraft black liquor of the pulp and paper industry*. 2008, University of Porto. p. 21-50.
 83. Ralph, J., *Hydroxycinnamates in lignification*. Phytochemistry Reviews, 2010. **9**(1): p. 65-83.
 84. Freudenberg, K. and A.C. Neish, *Molecular biology, Biochemistry and biophysics. 2. Constitution and biosynthesis of lignin*. Molecular biology, Biochemistry and biophysics. 2. Constitution and biosynthesis of lignin., 1968.
 85. Sarkanen, K.V. and C.H. Ludwig, *Lignins. Occurrence, formation, structure, and reactions*. 1971.

86. Lourenço, A. and H. Pereira, *Compositional variability of lignin in biomass. Lignin- trends and applications*. InTech, 2018: p. 65-98.
87. O'Malley, D.M., et al., *The role of of laccase in lignification*. The Plant Journal, 1993. **4**(5): p. 751-757.
88. Ralph, J., et al., *NMR of lignins, in Lignin and lignans: advances in chemistry*. 2010, CRC press.
89. Adler, E., *Lignin chemistry—past, present and future*. Wood science and technology, 1977. **11**(3): p. 169-218.
90. Davin, L.B. and N.G. Lewis, *Lignin primary structures and dirigent sites. Current opinion in biotechnology*, 2005. **16**(4): p. 407-415.
91. Lewis, N.G. and L.B. Davin, *The biochemical control of monolignol coupling and structure during lignan and lignin biosynthesis*. 1998, ACS Publications.
92. Ralph, J., et al., *Lignification: are lignins biosynthesized via simple combinatorial chemistry or via proteinaceous control and template replication*. Recent advances in polyphenol research, 2008. **1**: p. 36-66.
93. Ralph, J., et al., *Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids*. Phytochemistry reviews, 2004. **3**(1-2): p. 29-60.
94. Ralph, J., et al., *Abnormal lignin in a loblolly pine mutant*. Science, 1997. **277**(5323): p. 235-239.
95. Xu, F., et al., *Lignin distribution and ultrastructure of Salix psammophila*. Trans Chin Pul Pap, 2005. **20**(1): p. 6-9.
96. Boudet, A.-M., *Lignins and lignification: selected issues*. Plant Physiology and Biochemistry, 2000. **38**(1-2): p. 81-96.
97. Vanholme, R., et al., *Lignin engineering*. Current opinion in plant biology, 2008. **11**(3): p. 278-285.
98. Zakzeski, J., et al., *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*. Chemical reviews, 2010. **110**(6): p. 3552-3599.
99. Harmsen, P., et al., *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. 2010, Wageningen UR-Food & Biobased Research.
100. Faulon, J.-L., G.A. Carlson, and P.G. Hatcher, *A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood*. Organic geochemistry, 1994. **21**(12): p. 1169-1179.
101. Abraham, E., et al., *Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre*. Carbohydrate polymers, 2013. **92**(2): p. 1477-1483.
102. Hubbe, M.A., et al., *Cellulosic nanocomposites: a review*. BioResources, 2008. **3**(3): p. 929-980.
103. Hua, K., et al., *Nanocellulose from green algae modulates the in vitro inflammatory response of monocytes/macrophages*. Cellulose, 2015. **22**(6): p. 3673-3688.
104. Imai, T. and J. Sugiyama, *Nanodomains of Ia and Ib cellulose in algal microfibrils*. Macromolecules, 1998. **31**(18): p. 6275-6279.

105. Revol, J.-F., *On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in Valonia ventricosa*. Carbohydrate Polymers, 1982. **2**(2): p. 123-134.
106. Hanley, S.J., et al., *Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from Micrasterias denticulata; evidence for a chiral helical microfibril twist*. Cellulose, 1997. **4**(3): p. 209.
107. Hestrin, S. and M. Schramm, *Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose*. Biochemical Journal, 1954. **58**(2): p. 345-352.
108. Ashjaran, A., et al., *Overview of bio nanofabric from bacterial cellulose*. Journal of the Textile Institute, 2013. **104**(2): p. 121-131.
109. Agbor, V.B., et al., *Biomass pretreatment: fundamentals toward application*. Biotechnology advances, 2011. **29**(6): p. 675-685.
110. Hendriks, A. and G. Zeeman, *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*. Bioresource technology, 2009. **100**(1): p. 10-18.
111. Alvira, P., et al., *Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review*. Bioresource technology, 2010. **101**(13): p. 4851-4861.
112. Hsu, T., R. Ladisch, and G. Tsao, *Alcohol from cellulose*. Chem. Intermed, 1980. **1203**(3): p. 3.
113. Kumar, P., et al., *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. Industrial & engineering chemistry research, 2009. **48**(8): p. 3713-3729.
114. Ramos, L.P., *The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials*. Química Nova, 2003. **26**(6): p. 863-871.
115. Chundawat, S.P., et al., *Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(3): p. 973-984.
116. Chandra, R.P., et al., *Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?*, in *Biofuels*. 2007, Springer. p. 67-93.
117. Chang, V.S. and M.T. Holtzapple. *Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity*. in *Twenty-first symposium on biotechnology for fuels and chemicals*. 2000. Springer.
118. Kumar, R. and C.E. Wyman, *Does change in accessibility with conversion depend on both the substrate and pretreatment technology?* Bioresource Technology, 2009. **100**(18): p. 4193-4202.
119. Kumar, R. and C.E. Wyman, *Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies*. Biotechnology progress, 2009. **25**(2): p. 302-314.
120. Laureano-Perez, L., et al., *Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2005. **124**(1-3): p. 1081-1099.
121. Ishizawa, C.I., et al., *Porosity and its effect on the digestibility of dilute sulfuric acid pretreated corn stover*. Journal of agricultural and food chemistry, 2007. **55**(7): p. 2575-2581.

122. Bychkov, A., et al., *The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin*. Cellulose, 2018. **25**(1): p. 1-5.
123. Vickers, N.J., *Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?* Current biology, 2017. **27**(14): p. R713-R715.
124. Singh, S., et al., *Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (Gelidiella aceroso) cellulose nanocrystals*. International journal of biological macromolecules, 2017. **99**: p. 506-510.
125. Savoo, S. and A. Mudhoo, *Biomethanation macrodynamics of vegetable residues pretreated by low-frequency microwave irradiation*. Bioresource technology, 2018. **248**: p. 280-286.
126. Khawas, P. and S.C. Deka, *Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment*. Carbohydrate polymers, 2016. **137**: p. 608-616.
127. Lee, H., S.B.A. Hamid, and S. Zain, *Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
128. Zhang, Z., I.M. O'Hara, and W.O. Doherty, *Pretreatment of sugarcane bagasse by acid-catalysed process in aqueous ionic liquid solutions*. Bioresource Technology, 2012. **120**: p. 149-156.
129. Pedersen, M. and A.S. Meyer, *Lignocellulose pretreatment severity–relating pH to biomatrix opening*. New biotechnology, 2010. **27**(6): p. 739-750.
130. Sun, Y. and J. Cheng, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource technology, 2002. **83**(1): p. 1-11.
131. Taherdanak, M. and H. Zilouei, *Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment*. Fuel, 2014. **115**: p. 714-719.
132. Kim, J.S., Y. Lee, and T.H. Kim, *A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass*. Bioresource technology, 2016. **199**: p. 42-48.
133. Sun, R., J. Fang, and P. Rowlands, *Physico-chemical and thermal characterization of alkali-soluble lignins from wheat straw*. Polymer journal, 1998. **30**(4): p. 289-294.
134. Abdel-Halim, E. and S.S. Al-Deyab, *Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid*. Carbohydrate Polymers, 2011. **86**(2): p. 988-994.
135. Yin, D.T., et al., *Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid*. Bioresource technology, 2011. **102**(8): p. 5183-5192.
136. Sánchez, O., R. Sierra, and C.J. Alméciga-Díaz, *Delignification process of agro-industrial wastes an alternative to obtain fermentable carbohydrates for producing fuel*. Alternative fuel, 2011. **7**.
137. Miron, J. 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, 1982. **15**(2): p. 83-87.

138. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu, *Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis*. Applied microbiology and biotechnology, 2009. **82**(5): p. 815.
139. Zavrel, M., et al., *High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose*. Bioresource technology, 2009. **100**(9): p. 2580-2587.
140. Dufresne, A., J.Y. Cavallé, and M.R. Vignon, *Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils*. Journal of applied polymer science, 1997. **64**(6): p. 1185-1194.
141. Pelissari, F.M., P.J. do Amaral Sobral, and F.C. Menegalli, *Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels*. Cellulose, 2014. **21**(1): p. 417-432.
142. مسعود, ق., المساهمة في دراسة وتثمين مخلفات نخيل الغرس. 2015, جامعة قاصدي مرباح، كلية الرياضيات و العلوم قسم الكيمياء، أطروحة دكتوراه.
143. Elseify, L.A., et al., *Review on cellulosic fibers extracted from date palms (Phoenix Dactylifera L.) and their applications*. Cellulose, 2019. **26**(4): p. 2209-2232.
144. Jiménez, L. and F. González, *Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels*. Fuel, 1991. **70**(8): p. 947-950.
145. Sao, K., M. Mathew, and P. Ray, *Infrared spectra of alkali treated degummed ramie*. Textile research journal, 1987. **57**(7): p. 407-414.
146. Zhao, D., et al., *Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems*. Carbohydrate polymers, 2019. **204**: p. 247-254.
147. Wang, D., et al., *Closing ammonia loop in efficient biogas production: recycling ammonia pretreatment of wheat straw*. Biosystems Engineering, 2019. **180**: p. 182-190.
148. Xu, F., et al., *Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (Lolium persee)*. Carbohydrate Polymers, 2007. **67**(1): p. 56-65.
149. Xu, F., et al., *Fractionation and characterization of chlorophyll and lignin from de-juiced Italian ryegrass (Lolium multifolrum) and timothy grass (Phleum pratense)*. Process Biochemistry, 2007. **42**(5): p. 913-918.
150. Cazón, P., M. Vázquez, and G. Velázquez, *Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: Evaluation of water adsorption, mechanical properties, light-barrier properties and transparency*. Carbohydrate polymers, 2018. **195**: p. 432-443.
151. Liew, F.K., et al., *Synthesis and characterization of cellulose from green bamboo by chemical treatment with mechanical process*. Journal of Chemistry, 2015. **2015**.
152. Zuluaga, R., et al., *Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features*. Carbohydrate Polymers, 2009. **76**(1): p. 51-59.

153. Vestena, M., et al., *Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium*. Polímeros, 2016. **26**(4): p. 327-335.
154. Reddy, K.O., et al., *Exploration on the characteristics of cellulose microfibrils from Palmyra palm fruits*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2016. **21**(4): p. 286-295.
155. Morán, J.I., et al., *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. Cellulose, 2008. **15**(1): p. 149-159.
156. Chatterjee, A., et al., *Pure and copper doped cellulose microfibrils-a case study*. Materials Research Express, 2018. **5**(10): p. 105302.
157. Puttaswamy, M., G. Srinikethan, and V. Shetty, *Biocomposite composed of PVA reinforced with cellulose microfibrils isolated from biofuel industrial dissipate: Jatropha Curcus L. seed shell*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(2): p. 1990-1997.
158. Reddy, K.O., et al., *Preparation and properties of self-reinforced cellulose composite films from Agave microfibrils using an ionic liquid*. Carbohydrate polymers, 2014. **114**: p. 537-545.
159. Segal, L., et al., *An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer*. Textile research journal, 1959. **29**(10): p. 786-794.
160. Shaikh, H.M., et al., *Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer*. Carbohydrate Polymers, 2009. **76**(1): p. 23-29.
161. Nakamoto, K., *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 1970.
162. *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials ,ATR-FT-IR spectrum of Cellulose acetate (4000 – 225 cm⁻¹), Available from http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/textile-fibres/cellulose-acetate/.* 10 December, 2015.
163. Steffens, J., et al., *Application of fluorescence to the study of crude petroleum*. Journal of fluorescence, 2011. **21**(3): p. 859-864.
164. Owens, P., A.G. Ryder, and N.J. Blamey, *Frequency domain fluorescence lifetime study of crude petroleum oils*. Journal of fluorescence, 2008. **18**(5): p. 997-1006.
165. Falla, F., et al., *Characterization of crude petroleum by NIR*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006. **51**(1-2): p. 127-137.
166. Wang, C., et al., *Nickel/cobalt based materials for supercapacitors*. Chinese Chemical Letters, 2018. **29**(12): p. 1731-1740.
167. Li, H., et al., *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*. Journal of materials chemistry, 2012. **22**(46): p. 24230-24253.
168. Klonoff, D.C., *Overview of fluorescence glucose sensing: a technology with a bright future*. 2012, SAGE Publications.
169. Ma, N., et al., *Extraction and characterization of nanocellulose from Xanthoceras Sorbifolia Husks*. Int J Nanosci Nanoeng, 2015. **2**(6): p. 43-50.

170. Manoj, B., A.M. Raj, and G.C. Thomas, *Tailoring of low grade coal to fluorescent nanocarbon structures and their potential as a glucose sensor*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-9.
171. Zhang, H.-B., et al., *Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system*. Carbon, 2002. **40**(13): p. 2429-2436.
172. Glišić, S., et al., *Spectroscopic study of copper (II) complexes with carboxymethyl dextran and dextran sulfate*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015. **89**(7): p. 1254-1262.
173. Moon, B.J., et al., *Facile and purification-free synthesis of nitrogenated amphiphilic graphitic carbon dots*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(5): p. 1481-1488.
174. Orgel, L.E., *The Infrared Spectra of Substituted Metal Carbonyls*. Inorganic Chemistry, 1962. **1**(1): p. 25-29.
175. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: a new family of nature-based materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(24): p. 5438-5466.
176. Furutani, Y., et al., *FTIR studies of the photoactivation processes in squid retinochrome*. Biochemistry, 2005. **44**(22): p. 7988-7997.