الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية الــتـكـنـولـوجـيـا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة:

مـــاســـتـر أكـــاديـمـــي

ميدان :علوم وتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم الطلبة :

نصيــر مسعـودة – فطحيـــزة علي عبيــر

أحمدي خليفة - الأرقــط عائدة

بعنوان

The influence of TiO_2 microparticle on the polymeric matrix of chitosan –EDTA –using Box-Behnken Design

تمت مناقشة المذكرة في: 04 / 06 / 2023

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

د. بوهريرة عبد العزيز	رئيسا	جامعة الوادي.
د. حمـــودة كوثر	مناقشا	جامعة الوادي.
د. رغيوة عبد الله	مؤطرا	جامعة الوادي.

2023/2022

بسم الله الرحمن الرحيم

إهـــــداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى

من ربتني وأنارت دربي وأعانتي بالصلوات والدعوات إلى من لا يمكن

للكلمات

أن توفي حقها إلى من حملتني وهنا على وهن

أمي الغالية حفضها الله

من عمل بكد في سبيلي وعلمني معنى الكفاح إلى ما أنا عليه

أبي الكريم أدامه الله لي

إلى من أقاسمهم أحزاني وأفراحي إخوتي وأخواتي

إلى جميع أصدقائي الذين ساروا معي هذا الدرب

إلى الذين بذلوا كل جهد وعطاء أساتذتي الكرام

إلى جميع من أعزهم وذكرهم قلبي ونساهم قلمي

نصير مسعودة

فطحيزة علي عبير

الأرقط عائدة

أحمدي خليفة

3DLAT.COM

شكر وعرفان

الحمد لله رب العالمين

الحمد لله حمدا طيبا مباركا فيه ملء السماوات والأرض وملء ما بينهما والصلاة والسلام على خير المرسلين سيدنا محمد وعلى أله وصحبه أجمعين وأما بعد شكر عز وجل أولا وأخير فهو الذي أعاننا ووفقنا على إكمال هذه الدراسة

وبعد ذلك يطيب لنا أن تتقدم بجزيل الشكر والعرفان لأستاذنا المشرف *رغيوة عبد الله* على جهده ومتابعته التي لولاها لما تمكنا من إنجاز هذا البحث على الوجه فجزاه الله خير الجزاء.

كما يطيب لنا أن تتقدم بجزيل الشكر والعرفان لي جميع زملائنا الذين كانوا سند وعونا طوال هذه الدراسة .

الملخص

أدى التوسع السريع في الأنشطة الصناعية العالمية إلى أزمة حادة تشكل تهديدًا كبيرًا للنظم البيئية ، وتحديداً تلوث موارد المياه العذبة. يهدف هذا البحث إلى معالجة هذه المشكلة من خلال التحقيق في تركيب مادة مركبة جديدة (Cs-TiO2/EDTA) مصممة كماز فعال لإزالة صبغة المثيل البرتقالي MO كأحد الملوثات الكيميائية من المحلول المائي بواسطة الشيتوزان المحسن . تم إجراء توصيف شامل للمواد الممتزة باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية المتقدمة ، بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، انحراف الأشعة السينية ، تحليل السطح ، الفحص المجهري الإلكتروني ، والتحليل الطيفي فوق البنفسجي الذي تم تسهيله بواسطة مطياف التحويل الفوري للأشعة تحت الحمراء. علاوة على ذلك ، فحصت الدراسة العوامل الرئيسية (تحميل TiO2 ، كمية المازة ، درجة الحموضة ، درجة الحرارة) التي تؤثر على عملية الامتزاز ، وقد أظهرت النتائج ان القيم المثلى كانت كالتالي : تحميل TiO2 50% ، كمية المازة 0.09g ، درجة الحموضة 4 ، درجة الحرارة 40C°، باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM-BBD). والجدير بالذكر أن نموذج Langmuir أنتج قدرة امتصاص قصوى تبلغ 340.5 مجم / جم. بشكل عام ، لا يساهم هذا البحث فقط في تطوير مادة ماصة فعالة لإزالة الصبغة ميثيل البرتقالي MO ولكن أيضا يستكشف التطبيقات المحتملة للمواد المركبة .

الكلمات المفتاحية: الميثيل البرتقالي، جسيمات الميكروسكوبية أكسيد ثنائي التيتانيوم، منهجية استجابة السطح ، الامتزاز .

Abstract

The rapid expansion of global industrial activities has led to an acute crisis that poses a great threat to ecosystems, specifically the pollution of fresh water resources. This research aims to address this problem by investigating the synthesis of a new (Cs-TiO2/EDTA) composite material designed as an effective adsorbent to remove methyl orange dye, MO, as one of the chemical pollutants from aqueous solution by improved chitosan. A comprehensive characterization of the adsorbents was performed using a range of advanced analytical techniques, including infrared spectroscopy, X-ray diffraction, surface analysis, electron microscopy, and ultraviolet spectroscopy facilitated by real-time infrared spectroscopy. Moreover, the study examined the main factors (TiO2 loading, adsorbent amount, pH, temperature) that affect the adsorption process, and the results showed that the optimal values were as follows: TiO2 loading 50%, adsorbent amount g0.09, pH 4 , temperature 40 °C, using Response Surface Methodology (RSM-BBD).Notably, the Langmuir model produced a maximum adsorption capacity of 340.5 mg/g.In general, this research not only contributes to the development of an effective adsorbent for the removal of the dye methyl orange MO But it also explores the potential applications of composite materials.

Keywords: methyl orange ، Microscopic particles of titanium dioxide surface response methodology، adsorption .

المحتويات

الأهـداء iv

الملخص v

فهـرس المحتويات viii

فهـرس الجداول ix

فهرس الاشكال x

فهـرس الرموز والاختصارات xii

I مقدمة عامة 1

1-I مقـــدمة 1

2-I مشكلة البحث 3

3-I أهمية البحث 4

4-I الهدف من البحث 5

5-I تقسيم المذكرة 6

1- 5-I الفصل الأول 6

2- 5-I الفصل الثاني 6

3- 5-I الفصل الثالث 6

4- 5-I الفصل الرابع 6

II بحث توثيقي 7

1-II مقدمة 8
2-II الشيتوزان 8
2-II -1 البوليمرات الطبيعية 8
2-II -2 نبذة تاريخية 8
2-II -3 تعريف الكيتين 9
2-II -4 تعريف الشيتوزان 10
2-II -5 تحضير الشيتوزان من الكيتين 15
2-II -6 أنواع التعديلات للشيتوزان 17
2-II -7 دراسات سابقة 19
3-II الأصباغ 24
3-II -1 نبذة تاريخية 24
3-II -2 تعريف الأصباغ 24
3-II -3 تصنيف الأصباغ 24
3-II -4 إستخدامات الأصباغ 26
3-II -5 طرق المعالجة من الأصباغ 26
3-II -6 تعريف صبغة ميثيل البرتقالي 27
3-II -7 خطورة وسمية صبغة الميثيل البرتقالي 28
3-II -8 إستخدمات صبغة الميثيل البرتقالي 28
4-II الإمتزاز 28
4-II -1 تعريف الإمتزاز 28
4-II -2 أهمية الإمتزاز 28
4-II -3 أنواع الإمتزاز 29
4-II -4 تطبيقات الإمتزاز 32
4-II -5 سعة الإمتزاز 32
4-II -6 العوامل المؤثرة على الإمتزاز 32
4-II -7 آلية الإمتزاز 34
4-II -8 حركية الإمتزاز 35
4-II -9 الدراسات التيرموديناميكية 36
4-II -10إيزوتارم الإمتزاز 36

II-4- 11 الإمتزاز من المحاليل 37
II-4- 12 نماذج الإمتزاز 38

III الطرق و الأجهزة **40**
III-1 تمهيد 41
III-2 طرق 41
III-2- 1 تحضير المادة المازة 42
III-2- 2 طريقة تحضير محلول الأم لصبغة ميثيل البرتقالي MO 43
III-2- 3 طريقة الإمتزاز 43
III-2- 4 نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح 44
III-3 الأجهزة 45
III-3- 1 جهاز مجهر الماسح الإلكترونيSEM 45
III-3- 2 جهاز فوري لتحويل طيف الأشعه تحت الحمراء FTIR 46
III-3- 3 جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية 47
III-3- 4 جهاز الخلاط المغناطيسي 49

IV دراسة ومناقشة **50**
IV-1 تمهيد 51
IV-2 التحليل بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني (SEM) 51
IV-3 التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) 51
IV-4 نمذجة إستجابة برنامج RSM و BBD 52
IV-4- 1 دراسة تأثير تحميل ثنائي أكسيد التيتانيوم مع كمية المازة 53
IV-4- 2 دراسة تأثير تحميل ثنائي أكسيد التيتانيوم و درجة الحموضة 54
IV-4- 3 دراسة تأثير كمية المازة ودرجة حموضة 55
IV-5 العوامل التي تؤثر على الإمتزاز MO 56
IV-5- 1 دراسة حركية الإمتزاز 56
IV-5- 2 ترموديناميكية الإمتزاز 59
IV-5- 3 إيزوتارم الإمتزاز 60

V الخاتمة 63

1-V الخاتمة . . . . . .

المصادر

قائمة الجداول

II.1 الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي 31

III.1 بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة 41

III.2 المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD 44

IV.1 تحليل التباين (ANOVA) لنموذج سطح الاستجابة التربيعي لـ MO 53

IV.2 نتائج الدراسة الحركية الإمتزاز الصبغة MO (تحميل TiO_2 50 % , كمية المازة $(T = 40C°, pH = 4 , 0.09g$ 57

IV.3 نتائج ترموديناميكية لصبغة ميثيل البرتقالي على $Cs-TiO_2/EDTA$ 59

IV.4 نتائج الإيزوتارم الإمتزاز صبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ (تحميل TiO_2 50 % , كمية المازة $(T = 40C°, pH = 4 , 0.09g$ 60

IV.5 عوامل مصفوفة BBD والبيانات التجريبية لكفاءة إزالة MO 62

قائمة الأشكال

II.1 تركيب الكيميائي للكيتين 10
II.2 مصادر البحرية لشيتوزان 11
II.3 الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان 12
II.4 مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان 13
II.5 إستخدام الشيتوزان في مجلات الطب والصيدلة 14
II.6 إستخراج الشيتوزان من الهيكل الخارجي للقشريات 16
II.7 إستراتيجيةالمواد الكربونية المشتقة من الشيتوزان 17
II.8 تمثيل تخطيطي لإمتزاز صبغة $(RR-195)$ باستعمال حبيبات الشيتوزان القلوية (CP) 19
II.9 رسم تخطيطي لتحضري مركب الشيتوزان-جليوكسال / TiO_2 النانوي المتشابك (TNC/CCG) 20
II.10 رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان -إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك $(Cs-ECH/AC)$ 21
II.11 رسم تخطيطي لتحضري الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك / Fe_3O_4 $(Cs-Bz/ZnO/Fe_4O_4)$ 22
II.12 رسم تخطيطي لتحضري مركب الشيتوزان- جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY/KN) 23
II.13 الصيغة الكيميائية للميثيل البرتقالي 27
II.14 رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز 29
II.15 الإمتزاز الفيزيائي 30
II.16 الإمتزاز الكيميائي 31

II.17 تمثيل مناطق تواجد المذاب عند إمتزازه على السطح الصلب 34

III.1 مخطط يوضح تحضيرمركب $Cs-TiO_2/EDTA$ 42
III.2 صورة تعبيرية للمحلول الأم MO 43
III.3 صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة (RSM) 44
III.4 تصميم صندوق بيهنكن (BBD) 45
III.5 جهاز المجهر الماسح الإلكتروني 46
III.6 جهاز الأشعة تحت الحمراء 47
III.7 جهاز الأشعة فوق البنفسجية -المرئية 48
III.8 جهاز خلاط الحمام مائي 49

IV.1 طيف الأشعة تحت الحمراء FITR قبل وبعد الإمتزاز الصبغة MO 52
IV.2 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (A) و (B) 54
IV.3 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (A) و (c) 55
IV.4 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (B) و (C) 56
IV.5 منحنى المعايرة MO 57
IV.6 تأثير وقت التلامس والتركيز الأولي على الإمتزاز MO 58
IV.7 منحنى لصبغة MO 59
IV.8 نمذجة إيزوتارم الإمتزاز على صبغة MO 61

قائمة الرموز و الإختصارات

- MO صبغة ميثيل البرتقالي
- q_{max} كمية الإمتزاز القصوى (mg/g)
- q_t كمية الإمتزاز عند التوازن في الوقت (t) وحدتها (mg/g)
- q_e كمية الإمتزاز عند التوازن (mg/g)
- R^2 معامل الارتباط
- K_l ثابت لانغمير (l/mg)
- K_f ثابت فراندليش (l/mg)
- A_T ثابت تمكين (mg/l)
- C_0 التركيز الأولي للإمتزاز عند التوازن (mg/l)
- C_e تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/l)
- $\Delta G°$ التغيير في الطاقة الحرة (kj/mol)
- $\Delta S°$ التغيير في الأنتروبي $(KJ.min^{-1}k^{-1})$
- $\Delta H°$ التغيير في الأنطالبي (KJ/mol)
- Cs شيتوزان
- RSM منهجية سطح الإستجابة
- BBD تصميم بينكن صندوق
- T درجة حرارة مطلقة (T)
- b_T حرارة الامتزاز (J/mol)
- $q_e cal$ كمية الإمتزاز نظري
- $q_e exp$ كمية الإمتزاز تجريبي
- DD درجة نزع الأستيل
- SEM مجهر الماسح الإلكتروني
- FTIR الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية
- UV-Visible مطيافية الأشعة تحت بنفسجية - مرئية

I

مقدمة عامة

I-1 مقـــدمة

إن التلوث ظاهرة بيئية من الظواهر التي أخذت قسطا كبيرا من إهتمام حكومات دول العالم منذ النصف الثاني من القرن العشرين و تعتبر مشكلة التلوث أحد أهم المشاكل البيئية الملحة التي بدأت تأخذ أبعادا بيئية و إقتصادية و إجتماعية خطيرة خصوصا بعد الثورة الصناعية و التوسع الصناعي الهائل و المدعوم بالتكنولوجيا الحديثة[1]، وأن التلوث البيئي بسبب نتيجة لوجود بعض المواد الخطرة العضوية أو غير العضوية[2] ، أو نتيجة لزيادة أو إنخفاض نسبة بعض المكونات البيئية الأساسية عن نسبها الطبيعية وعادة ما يكون التلوث البيئي على شكل مواد ضارة تهاجم التربة و الهواء والماء، هذا نتيجة نشاط بشري أو ظاهرة طبيعية [3]. ان تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه بطريقة مباشرة وغير مباشرة ،وبينما يؤثر سلبيا على الكائنات الحية ويجعل المياه غير صالحة للإستخدمات المطلوبة[4]. وكما أنه يؤثر الماء تأثيرا كبيرا في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، فالماء قد يكون سببا رئيسا في إنهاء الحياة على الأرض إذا كان ملوثا[5].

هناك العديد من العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية التي يمكن استخدامها لتنظيف المياه الملوثة ، بما في ذلك أكسدة فنتون ، والتحلل الضوئي ، التخثر ، التلبيد ، التبادل الأيوني ، والامتزاز [6]. يعد الإمتزاز بشكل عام الطريقة الأكثر جدوى وقابلية للتكيف نظرا لتصميم العملية البسيط، وإعادة الإستخدام، والكفاءة العالية، والتكلفة الأولية المنخفضة نسبيا ،وانخفاض إنتاج النفايات . الإجراء الأكثر استخدامًا والنصح به لمعالجة مياه الصرف الصحي في الأماكن الصناعية هو الامتزاز على الكربون المنشط [7]. لا يزال الكربون المنشط مادة باهظة الثمن يتم استيرادها بشكل أساسي ، على الرغم من فعاليتها. لذلك ، من المفيد العثور على منتجات جديدة من مصادر متاحة بسهولة وبأسعار معقولة. نظرًا لوفرة الشيتوزان في الطبيعة كبديل للمواد الماصة الأكثر تكلفة ، فقد احتل المرتبة الثانية بعد السليلوز [8].

الشيتوزان (Cs) ، وهو بوليمر حيوي خطي يشتمل على وحدات أسيتيل-د-جلوكوزامين ، بواسطة الكيتين الذي يعمل على إزالة الأسيتيل كيميائيًا ويتم تحضيره تجاريا، والذي يتم أخذه من جدران الخلايا للفطريات والطحالب وكذلك الهياكل الخارجية للقشريات مثل جراد البحر وسرطان البحر. يتميز الشيتوزان بخصائص كيميائية وبيولوجية خاصة تجعله متميزًا عن المواد الأخرى ، بما في ذلك التفاعل الكيميائي العالي ، عدم السمية ، التحلل البيولوجي ، القدرة على الامتصاص ، النشاط المضاد للبكتيريا. (Cs) يحتوي على هيدروكسيل $(OH-)$ ومجموعات وظيفية أمينية (NH_2-) ، وهي

مواقع امتصاص فعالة لإزالة الأصباغ وأيونات المعادن. ومع ذلك ، فإن انخفاض كره الماء وعدم الاستقرار الكيميائي للكربون الطبيعي يشكل تحديات كبيرة لتكنولوجيا معالجة مياه الصرف الصحي. لذلك ، اجتذب تعزيز الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ Cs لتلبية احتياجات الممتزات الكثير من الاهتمام العلمي [9].

I-2 مشكلة البحث

يعتبر تلوث المياه من أهم الموضعات الساخنة التي إهتم بها العلماء والمختصين في مجال البيئة في الوقت الراهن ،فليس من غير المتوقع أن تكون عدد الدراسات والأبحاث حول تلوث المياه أكبر بكثير من تلك المتعلقة بالمجالات أخرى . بالتالي تعتبر من أهم القضايا التلوث ، ربما يكمن الحل في وظيفتها وأهمية الماء في حياتنا اليومية. إلا أنه لم يحسن التعامل معه نتيجة زيادة نشاط السكاني و الصناعي و الزراعي خاصة في المناطق القريبة من المصادر هذه المياه ، مما أدى الى نقص من خصائصها الطبيعية والكيميائية نتيجة زيادة تركيز العديد من الملوثات في هذا الماء .

الماء ضروري لكل تفاعل وتغيير يحدث في الكائنات الحية وفقًا للكيمياء الحيوية. إذا تعرضت لملوثات بكتيرية أو عضوية أو كيميائية. بكل ما يغير أو يدمر الخصائص الطبيعية للمياه يمكن أن يلوثها ، مما يجعلها غير صالحة الإستخدام من قبل الإنسان أو الحيوانات أو النباتات أو الكائنات الحية التي تعيش في المحيط. تعتبر نفايات منشآت تصنيع المواد الغذائية الكيميائية ، الصناعات المعدنية ، الألياف الصناعية ، الدهون ، البكتيريا ، الأحماض ، القلويات ، الألوان ، البترول ، المركبات البترولية ، المواد الكيميائية والأملاح الخطرة مثل الأملاح التي تلوث المياه المساهمين الرئيسيين في تلوث المياه. أملاح المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم وكذلك الزئبق والزرنيخ. المنظفات ومبيدات الآفات والتسمم بالنفايات الصناعية الأخرى هو مجرد مثال واحد على الطرق العديدة التي يمكن أن تلوث بها المياه[10].

يمكن أن يتخذ تلوث المياه أشكالًا مختلفة ، بما في ذلك التسمم من النفايات غير العضوية ، والمبيدات الحشرية ، والمنظفات ، والتلوث الناجم عن الغذاء ، والتلوث الحراري ، والتلوث من المنتجات البترولية ، والعديد من الآثار التي لا تعد ولا تحصى من مختلف القطاعات[11].

لقد أمضينا الكثير من الوقت في دراسة عواقب تلوث المياه على النظام البيئي بعد التعرف على المخاطر المرتبطة به. كان يُعتقد أن الملوثات البيئية لها تأثير على تطور السرطان[12].

I-3 أهمية البحث

نظرًا لقدرة الأصباغ الإصطناعية المنخفضة على الإمتصاص في الملابس ، تستخدم صناعة النسيج مجموعة متنوعة من الأصباغ الإصطناعية وتتخلص من كميات هائلة من النفايات السائلة شديدة الألوان. يتم إعاقة قدرة النباتات على التمثيل الضوئي بشدة بسبب مياه الصرف الصحي ذات الألوان العالية وهذا نتيجة إنخفاض تغلغل الضوء واستهلاك الأكسجين ، فإنه يؤثر أيضًا على الحياة المائية [13]. نظرًا لبعض المعادن المتولدة والكلور الموجود في بعض تركيبات الأصباغ الإصطناعية . لذلك يجب معالجة مياه الصرف الصحي قبل إطلاقها[14].

نظرًا لأن هذه الأصباغ يتم تفريغها بكميات كبيرة وتسبب تأثيرًا بيئيًا خطيرًا بسبب سميتها المعترف بها ، فمن الضروري تقليل إستخدامها والقضاء عليها في النهاية. تم إجراء الكثير من التجارب في العديد من البلدان من أجل معالجة وإزالة الألوان من هذه القمامة قبل تصريفها في المسطحات المائية. إن الطرق الأكثر شيوعًا المستخدمة لإزالة الملوثات مثل التبادل الايوني ،الترشيح بالغشاء و الإمتزاز وهي من الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية. في حين تم إستخدام الإجراءات التقليدية بما في ذلك الترسيب الكيميائي ، الترشيح، تقنيات الأغشية الرقيقة ، الإمتصاص على الفحم المنشط ، التبخر ، وغيرها لإزالة أيونات المعادن من المحاليل المائية [15].

تم تسليط الضوء على تحضير مركب حيوي يعمل على تقليل نسبة الملوثات المائية الناتجة من الأصباغ عن طريق تعديل نوع من شيتوزان كأسلوب فعال لإزالة الصبغة بسبب تركيبته الجزئية الفريدة والمسامية العالية ومساحة السطح الواسعة مع نسبة من محسن TiO_2 لتحسين خرز الشيتوزان المتشابك في خصائص الامتزازية للبوليمير الحيوي مما يجعلها مواد مازة فعالة للعديد من المواد السامة كما يقلل من الحالة البلورية ويعزز السطح الداخلي للبنية البوليمرية ويسرع الانتشار معدل ملوثات المياه في هيكل البوليمر الشيتوزان [16].

I-4 الهدف من البحث

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة تقنية الإمتزاز في إزالة الصبغة الأنيونية ميثيل البرتقالي MO من المياه الملوثة، وتركز هذه الدراسة على تحفيز مادة بيولوجية يمكن أن تعمل كمزيل فعال للصبغة المسطحات المائية الأنيونية وبالتالي فإن الأهداف الرئيسية لهذا العمل هي :

- دراسة تلوث المياه .
- تصنيع وتحفيز حبيبات مركب هجين من الشيتوزان المحسن عن طريق تشتيت نسب مختلفة من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) في المصفوفة الشيتوزان بإستخدام الإمتزاز.
- إختيار أفضل نموذج لكل دراسة بإستخدام أعلى معامل ارتباط.
- إجراء عملية تحسين الشيتوزان للحصول على أفضل مردود لإزالة الصبغة الأيونية.

I-5 تقسيم المذكرة

وقد تمت هذه الدراسة وفق مراحل قسمت إلى أربعة فصول وضمنت العناوين التالية:

I-5- 1 الفصل الأول

مقدمة عامة تشير إلى محتوى البحث، و التعرف على أهمية و هدف الدراسة .

I-5- 2 الفصل الثاني

التحدث عن الشيتوزان وكيفية تحضيره والأصباغ , والتعرف كذلك على ظاهرة الإمتزاز بنظرة عامة .

I-5- 3 الفصل الثالث

الأجهزة والطرق , وقدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة لتحضير المادة المازة Cs-TiO2/EDTA

I-5- 4 الفصل الرابع

النتائج والمناقشة عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل إليها .

II

بحث توثيقي

II-1 مقدمة

تنتج الأنشطة الصناعية اليومية قدراً كبيراً من التلوث مما يؤدي إلى تفاقم البيئة. من بين أنواع التلوث المختلفة ، نجد تلوث المياه بطرق متنوعة ، بما في ذلك التسمم بالنفايات غير العضوية والمنظفات والمبيدات الحشرية وما إلى ذلك ، كما أن مياه الأنهار ملوثة بالأصباغ . لذلك يجب معالجة مياه الصرف الصحي لأنها تساهم بشكل كبير في تلوث المياه ، و من أهم طرق معالجة مياه الصرف الصحي طريقة الإمتزاز .

لذلك فإن الإمتزاز هو أحد أهم هذه التقنيات بسبب كفاءته الميدانية العالية وبساطة التقنية المستخدمة لهذا الغرض مقارنة بالطرق الأخرى ، فضلاً عن إنخفاض تكلفته الإقتصادية في هذه الأيام . حيث إتجه الباحثون الى تحسين مواد مازة جديدة بالإستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي من بينها الشيتوزان (Cs) [17].

II-2 الشيتوزان

II-2 -1 البوليمرات الطبيعية

تعتبر البوليمرات الطبيعية من اللبنات الأساسية الجديدة لأنها موزعة على نطاق واسع وبأسعار معقولة وقابلة للتحلل البيولوجي ويمكن الوصول إليها محليًا [18]. تتكون البوليمرات الطبيعية من وحدات بناء أكثر تعقيدا من تلك الاصطناعية مثل السكريات والأحماض الأمينية . وهي مشتقة من الكائنات الحية ، سواء كانت نباتات أو حيوانات ، وعادة ما يكون لها هياكل معقدة مع العديد من المجموعات النشطة . تشمل هذه المصادر ، بالإضافة إلى مصادر اخرى مثل السليلوز و النشأ ، الصمغ ، المطاط الطبيعي ، القطن ، البروتينات من الأحماض العضوية ،والشعر .علاوة على ذلك ، قد تنشأ من مواد غير عضوية مثل الكيتين والشيتوزان [19].

II-2 -2 نبذة تاريخية

تم اكتشاف لكيتين من قبل الباحث الانجليزي هاشيت .في عام 1799 والذي قدم وصف مادة كانت شديدة المقاومة للمواد الكيميائية العادية،بما انه لم يجر المزيد من تحقيقات فقد ينسب اكتشاف مادة الكيتين الى العالم الفرنسي هنري براكونو [20]. استخرج البروفيسور هنري براكونو مادة ليفية من نوع معين من الفطريات عام 1811واكتشف ان هذه المادة غير قابلة للذوبان في المحاليل المائية

الحامضية اطلق على هذه المادة اسم الفطر ،تم اكتشاف نفس المادة الكيميائية في حشرات مختلفة بما في ذلك الخنفساء في عام 1823.واطلق عليها لاحقا كيتين وهي مشتقة من كلمة يونانية kitos والتي تعني سترة (مغلف) [21]. لاحظ العالم لاسين ان الكيتين يحتوي على النيتروجين في عام 1823في محلول قلوي قوي ،تم تحويل الكيتين لاول مرة الى الشيتوزان لوحظ ان المادة الكيميائية الناتجة كانت قابلة للذوبان في الاحماض العضوية .ايضا عرف العالم F.selies ان الشيتوزان هو الشكل المنزوع الاستيل من الكيتين وهو اسمه الحالي [20]. بدأ تصنيع الشيتوزان في عام 1920، لكن الأمر استغرق 50عاما من علم البلورات والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحديد التركيب الكيميائي للمادة [21].

II-2- 3 تعريف الكيتين

هو بوليمر خطي وثاني اكثر المركبات العضوية وفرة على وجه الارض بعد السيليوز، يشكل احد مكونات الهيكل الخارجي لبعض أنواع الحشرات والقشريات مثل (سرطان البحر ،الجمبري) [22] .

تحتوي التركيبات الخارجية بشكل عام على (30% - 20 %) كيتين ، (30 % - 40 %) بروتين ، (30 % - 50 %) كربونات الكالسيوم 5 ، وتختلف هذه النسب حسب نوع القشريات وفصول السنة إذ تتقارب نسبة الكيتين في الروبيان من 6 % إلى 58 % وجراد البحر (الجمبري) من (60 % - 70 %) . يتكون الكيتين من وحدات مماثلة من N– acetylglucosamine مرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط (1-4) β تتكون من سلاسل مستقيمة غير متفرعة تصل وحدتها الى 3000–2000 وحدة [19].

II-2- 3 .1 إستخلاص الكيتين

يمكن تعبئة الكيتين من المقاييس الخارجية باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات ، عادةً ما تتضمن هذه التقنيات التخلص من العناصر المعدنية ونزع البروتينات و الملوثات .

أ- نزع المعادن

عادة ما يتم إذابة المكونات غير العضوية الرئيسية للمقاييس البحرية ، كربونات الكالسيوم وكلوريد الكالسيوم ، باستخدام المعالجة الحمضية والتقليب [23].

ب- نزع البروتينات

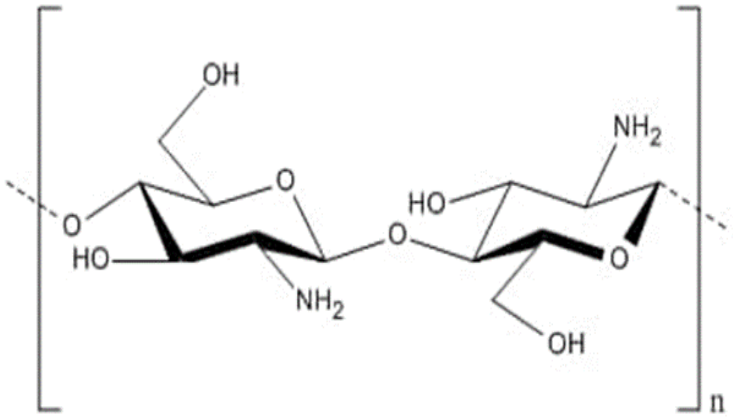
في حالته الطبيعية ، يرتبط الكيتين بالكيتينوبروتين ويتم إزالته باستخدام العلاج الأساسي منها $NaHCO_3$ ، KOH , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $NaSO_3$, Na_3PO_4 , $NaOH$.

ج- نزع الملونات

يتم تبييض الكيتين المستخرج (إزالة الألوان العضوية) للاستخدام الصناعي بعد المعالجة الحمضية والأساسية ، تتحد أصباغ من الحلزون والأصداف مع الكيتين لتكوين مركب. حيث يتطلب غسلها استخدام مادة متفاعلة ، مثل الأثير ، الإيثانول ومحلول فوق كلوريد الصوديوم ($NaOCl$)، أو بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) [24].

II-2- 4 تعريف الشيتوزان

يُشتق الشيتوزان من الكيتين ، وهو بوليمر حيوي متعدد السكريات يتكون من الهياكل الخارجية لجميع المفصليات (الحشرات والقشريات) ، وكذلك الهياكل الداخلية لرأسيات الأرجل (الحبار ، الكركند ، والروبيان) . في كثير من الأحيان يتم استخدام قشور الجمبري للحصول عليها ، هذا البوليمر غير ضار ومناسب وقابلة للتحلل بيولوجيا تشكل وحدات D-glucosamine هيكلها البوليمر الخطي [25].



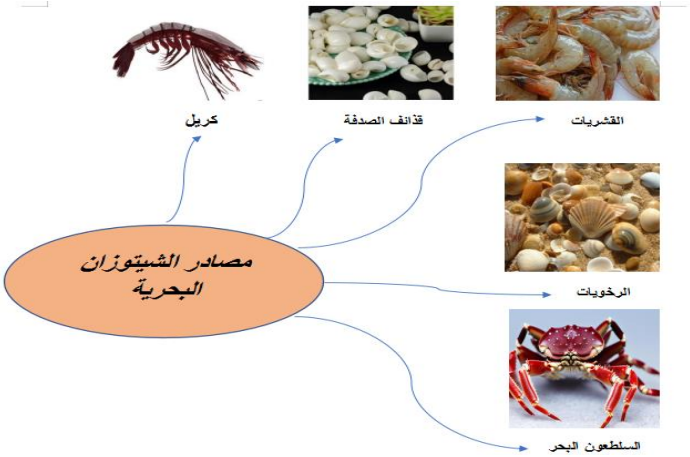
شكل II.1: تركيب الكيميائي للكيتين

II-2- 4.1 مصادرالطبيعية لشيتوزان

أهم مصادر الشيتوزان هو الجمبري أو الروبيان ، وهي مجموعة من القشريات المائية اللافقارية تضم حوالي ألف نوع مختلف تم العثور على معظم الجمبري على الأرض في المياه العذبة أو المياه المالحة ، يشمل الجمبري أنواعًا صغيرة وكبيرة على حد سواء بالإضافة إلى أنواع أخرى مثل الحشرات والقواقع . بينما

تحتوي قشور هذه القشريات على مكونات كيميائية مهمة جدًا تتمثل في بروتين ، كربونات الكالسيوم و مركب الكيتين ، يتم إنتاج حوالي 6 ملايين طن من القمامة من السلطعون ,الروبيان وجراد البحر سنويًا [26].

نظرا للقيمة الإقتصادية الهائلة التي كشف عنها البحث العلمي وحقيقة أن الكميات الكبيرة من النفايات لا يتم استخدامها بشكل صحيح ويؤدي التخلص منها الى مشكلة بيئية وصحية متنامية ، فقد فكر العلماء والباحثون في إيجاد طرق لتحويل هذه النفايات الى منتجات مفيدة في مجالات متنوعة [27].



شكل :II.2 مصادر البحرية لشيتوزان

II-2- 4. 2 الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان

يتم تحديد العلاقة بين التركيب الكيميائي لمركبات الشيتوزان وتطبيقاتها المحتملة في العديد من مجالات العلوم والصناعة من خلال خصائصها الفيزيائية والكيميائية. بغض النظر عن الاستخدام المقصود لجزيء معين ، فإن السمات الأكثر تقييمًا هي درجة نزع الأسيتيل désacétylation de degré ,ومتوسط الكتلة المولية. يتم أيضًا فحص الخصائص الأخرى بما في ذلك الذوبان ، التبلور ، اللزوجة ، الماء ، النيتروجين ،محتوى الرماد وكذلك قيمة الاحتفاظ بالماء. يتأثر استخدام الشيتوزان كمواد حيوية بشدة بدرجة السموم الداخلية ومحتوى البروتين والمعادن الثقيلة.

أ-البلورة

يتبلور الشيتوزان في نظام orthorhombic ، حيث نجد نوعان من البلورات: النوع الأول عندما

تكون درجة نزع الأسيتيل منخفضة (60٪) ، ويكون أكثرإنسجام في النوع الثاني عندما تكون درجة نزع الأسيتيل عالية(90٪) [28] .

ب- درجة نزع الأستيل

إنها النسبة المولية لإزالة مجموعات الأسيتيل (N-acetyl) . تؤثر درجة نزع الأسيتيل على جميع الخصائص الفيزيائية والخواص الكيميائية للشيتوزان ، يعتر هذا المعامل مهم جدًا لأنه يؤثر على خصائص وسلوك السلاسل الجزيئية للبوليمرات في محلول مثل: الذوبان والمرونة ، وهناك العديد من الطرق لتحديد قيمة DD للعينات الصلبة ، بما في ذلك التحليل الطيفي بالنسبة للأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي الصلب[29] ، وللعينات في المحلول يتم تحديدها بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والرنين المغناطيسي النووي السائل.

ج- الكتلة المولية

نظرًا لأن كتلة المولية تتحكم في النشاط البيولوجي للبوليمر ، فإن تقديرها يُصنف كواحد من أهم التحليلات في تقييم الشيتوزان. كشفت العديد من الدراسات أن نشاط الشيتوزان يرتفع مع انخفاض الكتلة المولية و DD [30]، [31] في حالة الشيتوزان الطبي ، حيث يبدو أن الارتباط بين التركيب الجزيئي والنشاط البيولوجي أمر حيوي ، فإن تحديد الكتلة المولية له أهمية خاصة. يسمح بالتحقيق في العمليات الخلوية البيوكيميائية التي يسببها الشيتوزان إلى انخفاض وزنه الجزيئي [32].

شكل :II.3 الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان

د- اللزوجة

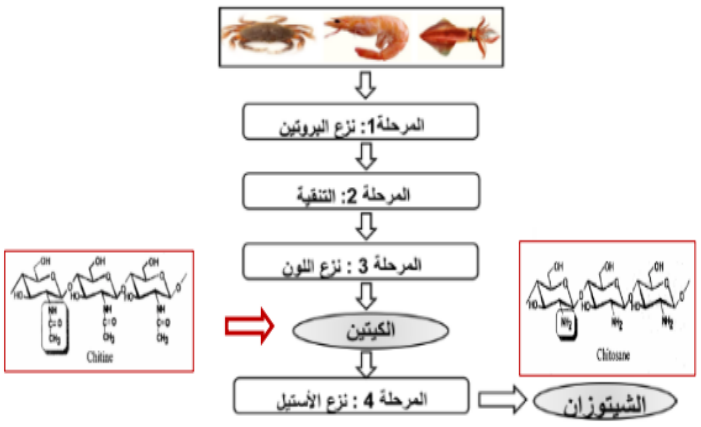
تعتمد لزوجة الشيتوزان على درجة نزع الأسيتيل (DD) لهذا البوليمر كلما زادت زاد عدد مجموعات الأمين الحرة وبالتالي زيادة الذوبانية ، و للزوجة خاصية مهمة. يتناسب طرديا أيضًا مع تركيز البوليمر والوزن الجزيئي. و يتناسب معها عكسيا مع درجة الحرارة ودرجة الحموضة. هناك عدة طرق لتحديد اللزوجة ، وأكثرها استخدامًا هي viscomet. [33]

ه- ذوبانية الشيتوزان

لا يذوب مسحوق الشيتوزان تمامًا في الماء والمحاليل الأساسية المركزة أو المخففة ، ولا يذوب في المذيبات النقية حامضية المركزة أو مذيبات عضوية ، ولكنه يذوب في محلول حمض أسيتيك 1 % ، ويكون الشيتوزان بشكل عام جاهزًا للاستخدام عندما تكون نسبة نزع الأسيتيل لـ DD بين 60 % و 70 % ، أو عندما تظهر قابلية ذوبان جيدة في مختلف الوسائط الحمضية الممتدة. (حمض الاسيتيك ، السيتيريك ...) [34],[35].

و- طرق إستخلاص الشيتوزان من مخلفات البحرية

يمكن تحضير الشيتوزان من نفايات القشريات البحرية من خلال خطوات تشمل إزالة البروتينات ، الأصباغ ، و العناصر المعدنية ثم إزالة مجموعات الأسيتيل عن طريق dacetylation باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم يتسبب هيدروكسيد الصوديوم في درجات حرارة عالية في إزالة مجموعات الأسيتيل عن طريق كسر جزء من المركب N-acetyl مع تكوين وحدات D-glucosamine المتكررة التي تحتوي على مجموعة أمين حرة يمكن تلخيص هذه الخطوات في الرسم البياني التالي: [18]



شكل :II.4 مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان

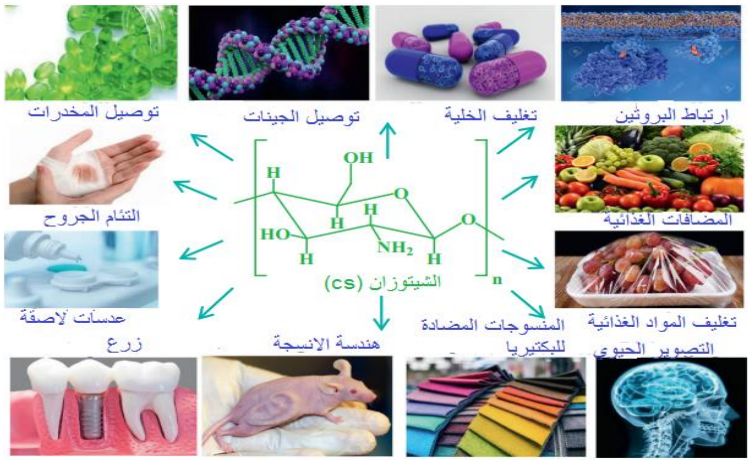
II-2 -4 .3 مجالات إستخدام الشيتوزان

أ - الزراعة

يحتوي الشيتوزان ومشتقاته على خصائص مضادة للفطريات والصحة النباتية [36]. يطلق الدفاعات الطبيعية للنبات ضد العدوى وهجمات الطفيليات بتركيزات منخفضة جدًا. يتم استخدامه لتغليف البذور أو على شكل محلول. يسرع نمو النبات ، ويعمل كسماد [33].

ب - مجال الطب والصيدلة

تم مؤخرًا إثبات أن ناقلات الغروانية المكونة من السكريات المحبة للماء ، مثل الشيتوزان ، بديل واعد لتعزيز نقل الجسيمات عبر الأغشية البيولوجية [33]. بصرف النظر عن كونه متوافقًا حيويًا وقابل للتحلل الحيوي ومنخفض السمية ، يتفوق الشيتوزان في تسهيل حركة المواد الفعالة عبر أغشية الخلايا [28]. تم تطبيقه على إنشاء كبسولات دقيقة ومغلفة بالبروتين والإنزيم [37] .



شكل :II.5 إستخدام الشيتوزان في مجلات الطب والصيدلة

ج - صناعة مستحضرات التجميل

الشيتوزان هو مكون منشط ومرطب يستخدم في الكريمات والمستحضرات وطلاء الأظافر والشامبو من أجل تعزيز ليونة الشعر. يعرض الكيتين صفات مماثلة. نتيجة لذلك ، فهي خيارات رائعة لتركيبات الكريم والجل.الكريمات والمواد الهلامية

د - الصناعات الغذائية

يتمتع الشيتوزان بإمكانيات كبيرة للاستخدام في قطاع الأغذية نظرًا لتوافقه الحيوي ونقص سميته.

تم اعتماد الكيتين ومشتقاته ، وخاصة الشيتوزان ، للاستخدام كمكونات غذائية وظيفية من قبل الحكومة اليابانية في عام 1992. وقد دفعت صفاته الغذائية إلى استخدامه في المنتجات الغذائية اليابانية.

- إضافات (مادة ربط ، مستحلب ، مثبت ، مثخن ، مادة حافظة).
- تغطية الطعام بخصائص مضادة للبكتيريا (لحفظ الطعام).
- تأثير مضادات الأكسدة (يمنع الأكسدة).
- مكون الوضيفي (عامل استقرار ، قدرة البريبايوتك). تشكيل الفيلم (تغليف) [25].

ه- معالجة المياه

أحد أهم استخدامات الشيتوزان هو التخلص من المعادن الثقيلة من المحاليل المائية. عيب هذه المادة هو أنه على الرغم من أن نصف قطرها يبلغ العديد من المليمترات ، إلا أنها تفتقر إلى وظيفة شبيهة براتنج التبادل الأيوني. نظراً لميلها للمعادن ، يجب التعامل معها وصيانتها بشكل صحيح بعد الاستخدام الأولي ، بغض النظر عن درجة التلوث. لديها مقاومة ميكانيكية أقل من الراتنجات الاصطناعية والزيوليت. ركزت العديد من الدراسات الحديثة على إيقاف هذا. تم إصلاح العيوب عن طريق خلط الشيتوزان مع الممتزات التقليدية بما في ذلك الطين والألومينا والبنتونيت [38].

II-2 -5 تحضير الشيتوزان من الكيتين

هناك العديد من الطرق التي تم تطويرها لتحضير الكيتين من القشور الخارجية . وبصفة عامة تشمل هذه الطرق مثل نزع البروتين ،التنقية ، إزالة اللون ، وإزالة الأسيتيل لتحضير الشيتوزان .

II-2 -5 .1 نزع البروتين:

تتم إزالة البروتينات التي ترتبط بالكيتين باستخدام محاليل قلوية مخففة مثل KOH و NaOH [21]، وبتركيز من 0.1 إلى 5 مول/لتر تستخدم محاليل هيدروكسيد الصوديوم على نطاق واسع لإذابة البروتينات [39]. تُغلى القشور لمدة ساعة في محلول قلوي أثناء التقليب بدلاً من ذلك يمكن إجراؤه إنزيميًا بالبروتياز لمدة ساعة عند 11 درجة مئوية مع التقليب في وسط بدرجة حموضة 7 [21].

II-2- 5. 2 التنقية:

يستخدم الترشيح لإزالة العناصر غير القابلة للذوبان أثناء عملية التنقية [40] . ويتم فيها إزالة المعادن في درجة حرارة الغرفة ، وأبرزها محلول كربونات الكالسيوم وحمض الهيدروكلوريك ، كما أنه يزيل المكونات الدهنية عن طريق إضافة مرحلة إضافية من معالجة الإيثانول [21].

$$2Hcl + CaCo_3 \longrightarrow CaCl_2 + H O_2 + Co_2\uparrow$$

II-2- 5. 3 نزع اللون:

في نهاية المرحلتين نزع البروتين والتنقية يمكن للأصباغ المتبقية في منتج القشريات أن تتلاشى لونها فيتم إزالة هذه الاصباغ بواسطة المواد المؤكسدة منها [41].

II-2- 5. 4 نزع الأستيل:

يُعرف التحلل المائي لمجموعات أسيتيل الكيتين باسم نزع الأسيتيل يضاف المنتج إلى مفاعل يحتوي على 50 ٪ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ثم يسخن لمدة 15 دقيقة إلى 3ساعات عند درجة حرارة من 145 إلى 150 درجة مئوية[42]. يتم بعد ذلك ترشيح العينة التي تم جمعها لمدة 6 ساعات عند 110 درجة مئوية في فرن الهواء الساخن [41].

شكل :II.6 إستخراج الشيتوزان من الهيكل الخارجي للقشريات

II-2- 6 أنواع التعديلات للشيتوزان

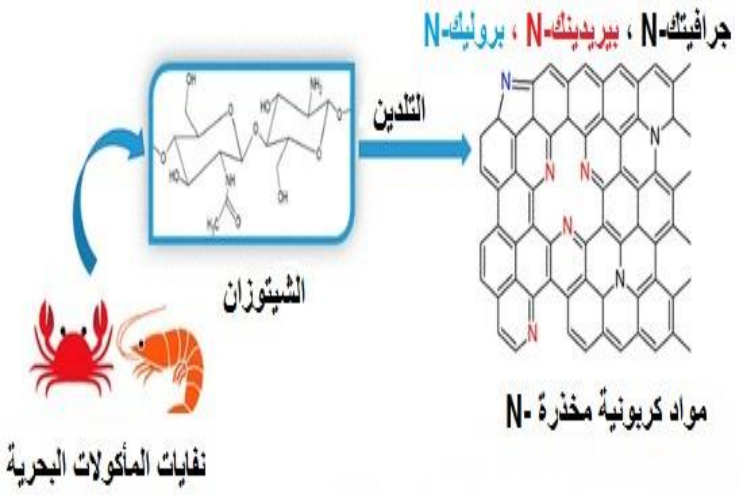
الشيتوزان مادة مازة طبيعية تتميز مشتقاتها من عمليات التعديل الكيميائي والفيزيائي بخصائص فائقة لمجموعة متنوعة من التطبيقات لتلبية الطلب المتزايد [43].

حقق الباحثون تعديلًا الشيتوزان مع عدد من المجموعات الوظيفية المختلفة. فيما يتعلق بتفاعلات تعديل الشيتوزان (التطعيم ، الإرتباط المتقاطع ، وما إلى ذلك) وتطبيقها على الإمتزاز من البيئة المختلفة الملوثات [44] ، [45].

II-2- 6 .1 التعديل الفيزيائي

1- إستراتيجية الترابط :

يستفيد الإرتباط المتقاطع الفيزيائي من التشابك ، والتكوينات البلورية ، والقوى الكهروستاتيكية في غياب الإرتباط المتقاطع الكيميائي. إن الرابطين المتقاطعين الفيزيائيين المعروفين للشيتوزان اللذان ينشئان إتصالات أيونية بين سلاسل البوليمر هما خماسي الصوديوم ثلاثي الفوسفات (TPP) وكلوريد الكالسيوم. على سبيل المثال ، تم إستخدام ترايبوليفوسفات الصوديوم لربط غشاء الشيتوزان غير المسامي [46].



شكل :II.7 إستراتيجيةالمواد الكربونية المشتقة من الشيتوزان

أحد الأمثلة على الترابط الفيزيائي بإستخدام الأحماض الأمينية هو إنشاء هيدروجيل بخصائص إلتئام الجروح بإستخدام الشيتوزان ، بروتين الحرير والبرولين. يمكن للبرولين تسريع وتحفيز تكوين الكولاجين وله خصائص مضادة للأكسدة [47].

2-المركب الحيوي:

يُعد المركب الحيوي ، الذي يُعرَّف بأنه أي مركب يتم فيه الحصول على مكون واحد أو أكثر من مصادر بيولوجية ، مرشحًا مناسبًا للإستخدام في الطب والطلاء والمنتجات الغذائية ومواد التعبئة والمجالات العلاجية [48]. المتوافقة حيويا ، وغير سامة ، والمتجددة هي الخصائص النموذجية لمواد المركبات الحيوية. نظرًا لأن الشيتوزان عبارة عن بوليمر حيوي يحدث بشكل طبيعي ، فقد إستغله الباحثون لتطوير المركبات الحيوية وإستخدام مركبات جديدة لمجموعة من التطبيقات [49].

3- المزج:

أعطى إنشاء مواد جديدة بإستخدام تقنية المزج التي عززت الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية ومضادات الميكروبات للباحثين مجالات دراسة كبيرة خلال العقود القليلة الماضية [50].

قامت العديد من الأبحاث بدمج الشيتوزان ومشتقاته مع البوليمرات الأخرى لإنتاج مواد ذات صفات وقوة فيزيائية محسنة ، مناطق تثبيط للبكتيريا ، قابلية للتحلل البيولوجي وتوافق خلوي[51]. على سبيل المثال ، مزيج من الشيتوزان وكحول البولي فينيل مزيج الكاربوكسي ميثيل الشيتوزان / الجيلاتين / خليط حمض الهيالورونيك الشيتوزان / كحول البولي فينيل / مزيج جزيئات السيلينيوم النانوية [52].

II-2- 6. 2 التعديل الكيميائي

على الرغم من وجود عدد من التقنيات الفعالة لإعادة تصميم بنية ووظيفة الإنزيمات ، إلا أنها غالبًا ما تنطبق فقط على أكثر 20 حمضًا أمينيًا بروتينيًا شيوعًا. يتغلب التعديل الكيميائي على هذا التقييد ويتيح إمكانية التخصيص اللامحدود عمليًا لتكوينات السلسلة الجانبية للأحماض الأمينية. ومع ذلك ، يجب أن تكون الكيمياء المطلوبة فعالة وانتقائية ومتوافقة مع الظروف المائية لمنع التوليفات غير المتجانسة من منتجات الإنزيم [53] ،[44] .

1-رد فعل تطعيم:

طريقة معروفة لتكوين رابطة تساهمية وتعديل الشيتوزان كيميائيًا هي تطعيم التفاعلات. بإستخدام هذه الطريقة ، ستتصل السلاسل الجانبية بالسلسلة الرئيسية والخصائص الجديدة مثل أقصى قدر ممكن من الثبات الحراري والمادي، والنشاط المضاد للبكتيريا [54].

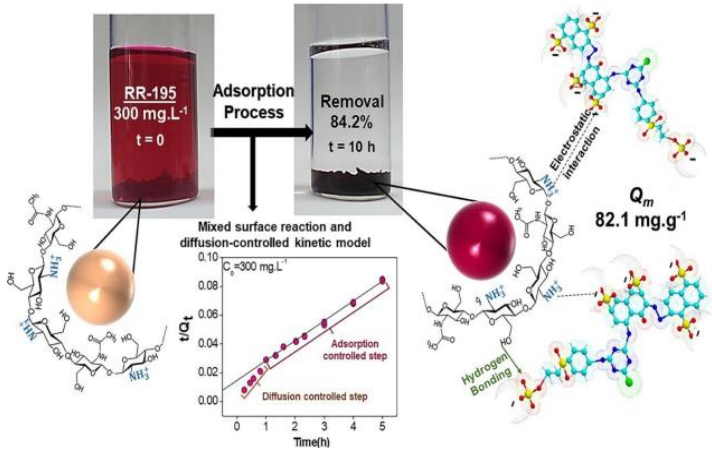
2-إستراتيجية الترابط:

يتم إنشاء إتصالات تساهمية جديدة بين سلاسل البوليمر لتشكيل الجسور المتقاطعة. الطريقتان الأساسيتان للتشابك هما الطريقين الفيزيائي والكيميائي ، بما في ذلك البلمرة الضوئية وإستخدام المواد

الكيميائية المتقاطعة.

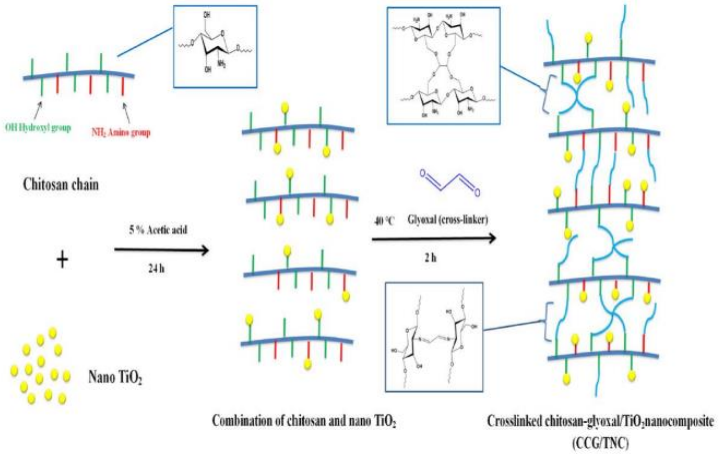
II-2 -7 دراسات سابقة

– صممت الدراسة ل (كالديرن – بريز و أخرون) سنة2018 ، تم فيها تحضير الشيتوزان لإزالة صبغة أزو ($RR-195$) عن طريق الترابط القلوي (CP) ، حيث أفضل نسبة لإزالة كانت % 84,2 وهذا في الشروط المثلى عند $PH = 4.0$ ، درجة حرارة $T = 318K$ ومدة التلامس $10h$بسعة قصوى لإمتزاز تقدر ب $81,1mg/g$ [55] .



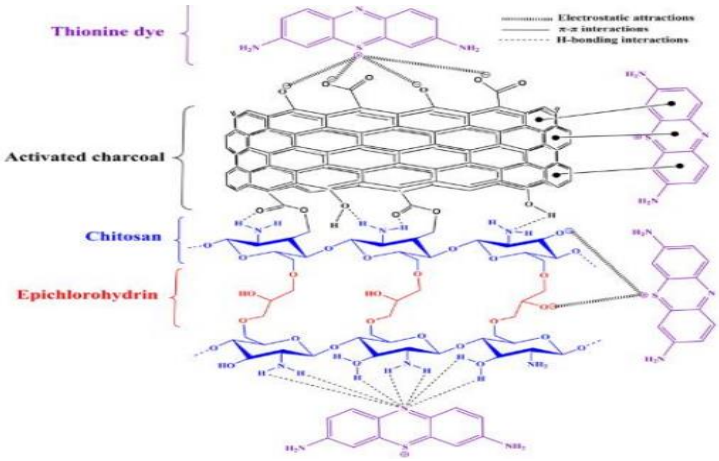
شكل :II.8 تمثيل تخطيطي لإمتزاز صبغة ($RR-195$) باستعمال حبيبات الشيتوزان القلوية (CP)

– ركزت دراسة لـ (محمد ، ع - ت ، وآخرون) سنة 2019 ،تم فيها تحضير مركب شيتوزان - جليوكسال/TiO_2 المتشابكة(CCG / TNC) ، عن طريق تحميل نسب مختلفة ($0-0.50$)٪من جزيئات TiO_2 النانوية في مصفوفة بوليمرية من الشيتوزان- جليوكسال المتشابك ليكون ممتصا واعدا لصبغة المثيل البرتقالي . (MO) ، بتطبيق تصميم $BoxBehnken$ (BBD) في منهجية سطح الاستجابة RSM لتحسين معاملات العملية المختلفة. وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 975 .٪ عند الشروط ($0,09g/50mL$ ، $pH=4$ ، $T=40°C$ ، $CCG / 50-TNC$) بسعة إمتزاز أعضمي تقدر $461,1mg/g$ [56].



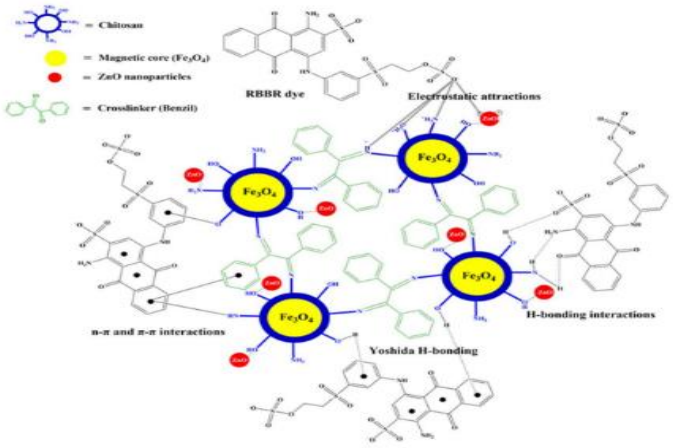
شكل :II.9 رسم تخطيطي لتحضري مركب الشيتوزان-جليوكسال / TiO_2 النانوي المتشابك (TNC/CCG)

- بينت الأوراق البحثية ل (جواد،أ.ح،وآخرون)سنة 2020, تم فيها دمج الشيتوزان (Cs) مع الفحم المنشط (AC) ،متبوعا بتفاعل التشابك مع $Epichlorohydrin$ (ECH) لتشكيل مركب $(AC/Cs-ECH)$من أجل إزالة صبغة كاتيونية من نوع $(TH)Thionine$ من محاليلها المائية وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر ب٪ 75.9 عند شروط ($T=303K$ ، $pH=7$ ، $100mL/0,18g$) بسعة إمتزاز أعضمي يقدر $60,9mg/g$ [57].



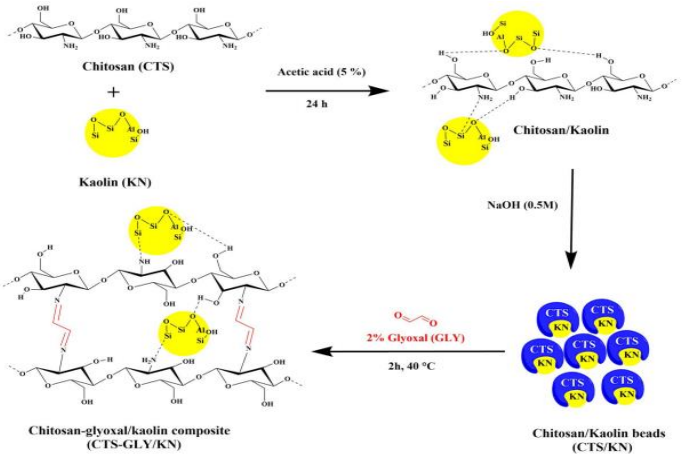
شكل II.10: رسم تخطيطي لتحضير مركب الشيتوزان -إبيكلوروهيدرين / الفحم المنشط المتشابك $(Cs-ECH/AC)$

-ركز الباحثون (رغيوة عبد الله وآخرون) في دراسة 2021 ،على تطوير مادة الشيتوزان- بنزيل/أكسيد الزنك/ مركب Fe_3O_4 النانوي للحصول على قاعدة مغناطيسية جديدة لشيف ($Fe3O4/ZnO/Bz-Cs$) لتكون مادة ماصة لصبغة ($RBBR$) عن طريق تحميل نسب مختلفة ($0-50$ ٪) من جزيئات ZnO النانوية في مصفوفة بوليمرية من الشيتوزان -بنزيل المتشابك لتكون مادة ماصة لصبغة ($RBBR$) ، بتطبيق تصميم $BehnkenBox$ (BBD) في منهجية سطح الأستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة. وتم الحصول على نسبة إزالة تقدر 98,8٪ عند شروط ($Fe3O4-25$ ٪ / ZnO/ $Cs-Bz$، 0,04g ، $t=10min$، $pH=4$ ، $T=60°C$ $Fe3O4-25$) يقدر أعظمي امتزاز بسعة $620,5mg/g$ [58].



شكل :II.11 رسم تخطيطي لتحضري الشيتوزان- بنزيل / أكسيد الزنك / Fe_3O_4 ($Cs-Bz/ZnO/Fe_4O_4$)

-في سنة 2022 ،استخدم (جواد ،أ.ح،وآخرون) طين الكاولين (KN) كمواد مازة بتعديل الشيتوزان - جليوكسال المتشابك كمشتق مركب الشيتوزان القائم على شيف و حيث تم الحصول على $(CTS-GLY/KN)$ ليكون بوليمرا حيويا واعدا يمكن إستخدامه لإزالة صبغة أنيونية صناعية $RemazolBrilliantBlueR$, بتطبيق تصميم $Box-Behnken\ (BBD)$ في منهجية سطح الاستجابة (RSM) لتحسين معاملات العملية المختلفة ،حيث تم الحصول على نسبة تقدر 81.8 عند شروط ($0.06g$ ، $t=30min$ ، $pH=4$) بسعة امتزاز أعضمي يقدر $447.1mg/g$ [59].



شكل :II.12 رسم تخطيطي لتحضري مركب الشيتوزان- جليوكسال / الكاولين (CTS-GLY/KN)

3-II الأصباغ

1- 3-II نبذة تاريخية

عرف الإنسان الصباغة منذ أكثر من5000عام ، عندما إستخدم الإنسان عملية الصباغة لتلوين جلد الحيوان أو المواد المختلفة التي إستخدمها لأغراض مهمة في حياته ، وأهمها الملابس حيث قام بتلوين هذه الملابس لأول مرة عن طريق دعمهم بالفواكه والنباتات بألوان مختلفة جميلة ، ومن هنا بدأت عملية الصباغة تكبر وتنتشر ، وعمل الإنسان أيضًا على الإستفادة من الأصباغ الموجودة في بعض النباتات ، وأشهرها: نبات الرمان ، والبصل ، وبعد التوسع في هذه العملية بدأ الإنسان في استخدام المواد الكيميائية لإصلاح هذه الصبغة لفترات أطول ، كما ابتكر أنواعًا أخرى من الأصباغ مثل حمض البيكريك ، الذي كان يستخدم لصنع صبغة صفراء للملابس [60] .

اكتشف العالم وليام بيركين *WilliamPerkin* أول صبغة صناعية في عام 1856 أثناء محاولته تصنيع دواء الكوانين من اللنين ، وهي مادة كيميائية موجودة في الفحم. تم تطوير القدرة على الصباغة ومقاومة الغسيل بشكل أكبر وبحلول أوائل القرن العشرين ، حلت الأصباغ الصناعية محل الأصباغ الطبيعية تمامًا [61] .

2- 3-II تعريف الأصباغ

الأصباغ هي مواد ملونة تُضيف لون ثابت على المنسوجات ،الأوراق ،الجلود وغيرها من المواد نتيجة تكوين روابط كيميائية مختلفة بينها وبين تلك المواد، ولا تتأثر بالماء أو الحرارة أو الضوء أو العوامل الأخرى التي من المحتمل أن تتعرض لها تلك المواد وتتكون الأغلبية هذه الأصباغ المعروفة من مركبات كيميائية عضوية، علاوة على ذلك ، يتكون من مركبات غير عضوية وقد تكون أصباغًا غير قابلة للذوبان [62] .

3- 3-II تصنيف الأصباغ

يمكن تصنيف الأصباغ التجارية بعدة طرق ، بما في ذلك حسب التركيب الكيميائي واللون وتقنية التطبيق [63]. ولأن إسم هذه الألوان له تعقيدات فريدة بسبب صيغتها الكيميائية تم إستخدامه مؤخرًا لتصنيفه وفقًا لشحنة جزيئاته عند إذابته في الماء ، بما في ذلك الكاتيوني (الأصباغ الأساسية مثل *MB*) والأنيوني (الأصباغ المباشرة والحامضية والتفاعلية) وغير الأنيوني (الأصباغ غير المشحونة) [64].

II-3- 3. 1 الأصباغ الكاتيونية

في محلول مائي تحتوي الأصباغ على عناصر تقودها للأنفصال إلى أيونات موجبة الشحنة بعبارة أخرى ، عند إدخالها إلى الماء ، تنفصل الأصباغ الكاتيونية المميزة إلى أيونات وتنتج الكاتيونات ، علاوة على ذلك يمكن أن تتفاعل هذه الأصباغ الكاتيونية مع مجموعات الجزيئات سالبة الشحنة عند إضافتها إلى الألياف التي كانت ملتصقة بها عادة ، يمكن أن تلطخ الألياف. إنتاج الصبغة الموجبة بإستخدام الأصباغ القلوية [65].

II-3- 3. 2 الأصباغ الأنيونية

الأصباغ الأنيونية هي أصباغ تحتوي على عناصر يمكن أن تتسبب في إنقسام جزيء الصبغة إلى أيونات ذات شحنة سالبة عند إذابتها في الماء. بمعنى آخر ، عند إضافة الأصباغ الأنيونية إلى الماء ، فإنها تنفصل إلى أيونات وتنتج الأنيونات. عادةً ما تكون الأصباغ الأنيونية عبارة عن أصباغ حمضية وأصباغ مباشرة . [66]

1- الأصباغ المباشرة

هذه أصباغ أنيونية قابلة للذوبان في الماء (SO_3Na-R) تستخدم في المحاليل المائية. إضافة أملاح متعادلة للمعادن القلوية (كبريتات الصوديوم ، كلوريد الصوديوم ، إلخ) لتقليل قابلية هذه الألوان للذوبان في الماء. تُستخدم أصناف أقل ثباتًا في تلوين خيوط الغزل المستخدمة في تبطين المنسوجات. الصوف والبسط والعديد من المنتجات الرخيصة [67].

2- الأصباغ الحمضية

يستخدم بشكل أساسي مع مادة البولي أميد (75 ٪ -70) والصوف (30 ٪ -25) تعطيها مجموعة *chromophore* لونها ، بينما تمنحها مجموعة أو أكثر من مجموعات السلفونات القدرة على الذوبان في السوائل [68].

3- الأصباغ التفاعلية

هذا النوع من الألوان يذوب في السوائل. وهي تحتوي على مجموعات وظيفية يمكن للمجموعات التفاعل معها (مجموعة الهيدروكسيل أ - أو المجموعة الأمينية ... إلخ) ، بالإضافة إلى كونها من أكثر المجموعات المستخدمة شيوعًا لصبغ الملابس القطنية. يعلقون أنفسهم بالألياف عن طريق إجراء اتصال تساهمي.

II-3- 3. 3 الأصباغ الغير الأنيونية

1- الأصباغ المتشتتة

عادةً ما تكون الأصباغ المتشتتة عبارة عن مركبات غير أيونية قابلة للذوبان جزئيًا في الماء فقط. الألياف مثل البوليستر والنايلون والأسيتات الكارهة للماء لديها قوة احتفاظ متأصلة أقوى إلى حد كبير [69]. يجب أن تكون جزيئات الصبغة المشتتة صغيرة قدر الإمكان ، مع وزن جزيئي في نطاق 400-600 ، من أجل تحقيق تشتت فعال في المنسوجات. يجب أن تكون الأصباغ المشتتة قادرة على تحمل مجموعة متنوعة من درجات الحرارة ودرجة الحموضة وظروف الصباغة دون تغيير لونها أو صلابتها بشكل كبير [70].

غالبًا ما يتم تغيير أصباغ التشتت لمركبات الآزو غير الأيونية أو القابلة للذوبان في الماء أو الأنثراكينون أو ثنائي فينيل أمين. نتيجة لذلك ، يُشار إلى كل من الأصباغ نفسها وجزيئات الصبغة المحتجزة في التشتت بواسطة الفاعل بالسطح على أنها أصباغ التشتت. وهي حاليًا الفئة الرئيسية للأصباغ لبعض الألياف الاصطناعية ويتم توفيرها كمسحوق سريع التشتت أو مركز تشتيت مائي [68].

II-3- 4 إستخدامات الأصباغ

مجالات الرئيسية لتطبيق الأصباغ عديدة نذكر منها :

- صناعة المواد الغذائية (الملونات الغذائية)
- صناعة البلاستيك ودهانات البناء
- صناعة النسيج
- صناعة مستحضرات التجميل (صبغات الشعر)
- صبغات نسيجية للملابس والديكور والبناء وصبغات النسيج للاستخدام الطبي
- الطباعة (الحبر والورق)
- صناعة الأدوية (الأصباغ والمواد الحافظة) [71] [72] .

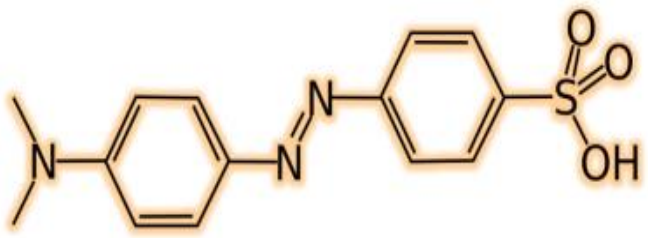
II-3- 5 طرق المعالجة من الأصباغ

يتم تحرير كميات كبيرة من الأصباغ التي تتسبب بأضرار كبيرة للبيئة وللحد من هذي الأصباغ وإزالتها ، تجري العديد من البلدان دراسات عديدة بهدف معالجتها وإزالة الأصبغة من هذه النفايات قبل دخولها مجاري الأنهار، تم اكتشاف عدة طرق علاجية منها :

- الطرق الكيميائية: الأكسدة بواسطة الأوزون و الأكسجين ، التبادل الأيوني .
- الطرق البيولوجية: العلاجات الهوائية واللاهوائية .
- الطرق الفيزيوكيميائية: تقسيم بالأغشية ، الإمتزاز، التكتل والتخثر [73] .

II-3 -6 تعريف صبغة ميثيل البرتقالي

هو مركب عضوي سام يستخدم في عمليات المعايرة، وهو عبارة عن مسحوق برتقالي اللون صيغته الكيميائية هي $(C_{14}H_{14}N_3NaO_3S)$ ،قابل لذوبان في الماء وغير قابل لذوبان في الكحول، له خواص مذبذبة ضعيف القلوية، ويأخذ اللون الوردي عند قيم pH أقل أو تساوي 1.3 الشكل الحمضي متأين، ويأخذ اللون الأصفر عند قيم pH أكبر من أو يساوي 4.4 الشكل القلوي غير متأين، ويأخذ اللون البرتقالي في المجال المحصور بين $(3.1-4.4)$.



شكل :II.13 الصيغة الكيميائية للميثيل البرتقالي

7- 3-II خطورة وسمية صبغة الميثيل البرتقالي

-تنتمي لمركبات آزو شديدة السمية ويمكن أن تكون قاتلة إذا تم إستنشاقها بكميات كبيرة.

-عند تسخينها قد تتحلل وتنبعث منها أبخرة سامة ، كما تعتبر من المواد المسرطنة .

يمكن تجنب التأثيرات السامة لصبغة MO عن طريق تجنب التعرض المباشر لها من خلال ملامسة الجلد أو الإستنشاق ، وفي حالة حدوث ملامسة للجلد ، تجنب لمس العينين والفم [74] .

8- 3-II إستخدمات صبغة الميثيل البرتقالي

- يتم إستخدامه بشكل أساسي كمؤشر الرقم الهيدروجيني في(PH) معايرة الأحماض والقواعد القوية بسبب التغيير الواضح في اللون خلال هذه العملية ، حيث يتغير لونه من الأحمر إلى الأصفر البرتقالي كلما نقصت حامضية المحلول .

- يتم إستخدامه في صناعات النسيجية ، وتدخل أيضا في صناعة الورق والطباعة

-يتم إستخدامه على نطاق واسع في الصناعات الدوائية والغذائية ، وكذلك في المختبرات [75] .

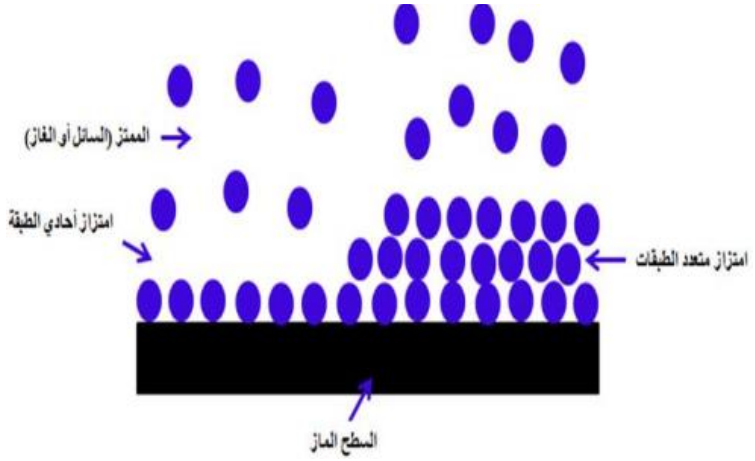
4-II الإمتزاز

1- 4-II تعريف الإمتزاز

هي ظاهرة تتجمع فيها مادة غازية أو سائلة في شكل جزيئات أو ذرات أو أيونات من مادة معينة تُعرف بالمادة الممتزة على(Adsorbate) سطح مادة أخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (Adsorbant) ، وتكون الرابطة بين جزيئات المادة الممتزة في المواقع الفعالة لسطح المادة المازة . يمكن أن يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح مادة المازة ، وفي هذه الحالة يشار إليها بالإمتزاز أحادي الجزيئية ويمكن أن يشتمل الإمتزاز على عدة طبقات جزيئية على سطح مادة المازة ، وهذا ما يُعرف بالإمتزاز متعدد الجزيئات [76] .

2- 4-II أهمية الإمتزاز

على الرغم من أن الإمتزاز تقنية قديمة ، إلا أن أهميتها في صناعة اليوم تجعلها لا غنى عنها في تطبيقاتها وإستعمالها ، حيث يتم إستخدامها في الصناعات البترولية والأصباغ والصناعات الغذائية مثل الزيوت ومنتجات الألبان وغيرها التي لا يمكن حصرها هنا .



شكل :II.14 رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز

من خلال عملية الإمتزاز يتم الإنجاز العديد من عمليات الفصل ، خاصة تلك غير العملية أو التي يستحيل تحقيقها بإستخدام الطرق التقليدية مثل التقطير أو الإمتصاص أو حتى الأنظمة القائمة على الغشاء ، يتم إستخدام عملية الإمتزاز بشكل شائع في معالجة المياه وتنقيتها [77] .

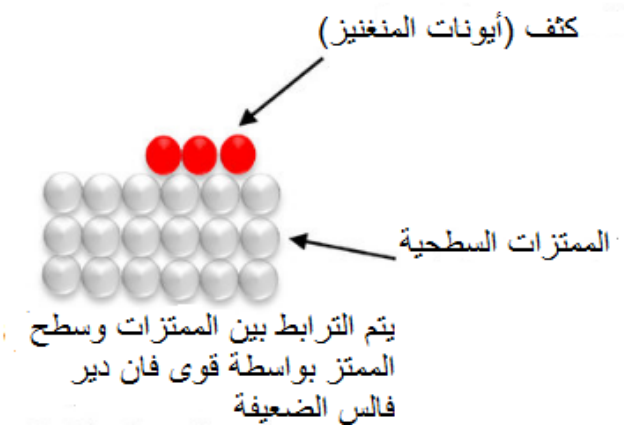
توسعت تطبيقات الإمتزاز مؤخرًا بسرعة كبيرة في هذا المجال بسبب الحاجة متزايدة إليها زيادة المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا ، هذا الأخير سهّل التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير مجموعة متنوعة من المواد المازة وساعد هذا الأمر بدوره بتحقيق العديد من التطبيقات الهامة في عمليات الإمتزاز ولأغراض مختلفة [78] .

3- 4-II أنواع الإمتزاز

يتم إستخدام نوع وخصائص القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة لتصنيف الإمتزاز. يمكن تقسيم الإمتزاز إلى نوعين بناءً على القوى التي يمتصها السطح الممتز. وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة وكذلك طبيعة سطح المازّ من حيث نشاطه الإلكتروني. و اعتمادًا على التفاعلات طبيعة الممتزات ، هناك نوعان أساسيان من الإمتزازهما:

II-4- 3 .1 الإمتزاز الفيزيائي

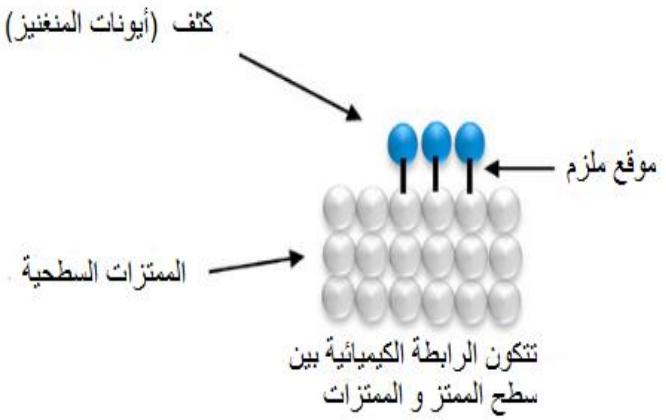
يحدث هذا النوع من الإمتزاز على سطوح بعض المواد الحاملة نظرا لتشبع ذراتها إلكترونيا ، ونتيجة لذلك تشكل هذه الذرات روابط مع جزيئات أو أيونات يتم امتزازها على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها بقوى طبيعية فيزيائية ضعيفة (روابط فاندر فالس) ، نظراً لأنه يحدث بشكل فعال في ظل الإعدادات النموذجية وفي درجات حرارة منخفضة ، فإن الأنظمة غير القطبية في أغلب الأحيان نجد فيه عادةً هذا النوع من الإمتزاز [79].



شكل :II.15 الإمتزاز الفيزيائي

II-4- 3 .2 الإمتزاز الكيميائي

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونيا ، عندما تمتز الذرات أو الجزيئات أو الأيونات على سطح ما ، فإنها كثيرًا ما تنشئ روابط تساهمية مع تلك المواد ، عندما يتكون مركب كيميائي نتيجة تفاعل كيميائي على سطح صلب ، وتشمل على تبادل أو مشاركة الإلكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة ، وفي بعض الأحيان يحدث إنتقال كامل للإلكترونات حيث يحتاج إلى طاقة تنشيط كبيرة . [80].



شكل :II.16 الإمتزاز الكيميائي

يمكن تلخيص الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي في الجدول التالي [81]:

جدول :II.1 الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي

الإمتزاز الكيميائي	الإمتزاز الفيزيائي
تتكون طبقة واحدة على السطح	تتكون طبقات عديدة على السطح
حرارة الإمتزاز أعلى من 20 كيلو سعر للجزيء	لا تزيد حرارة الإمتزاز عن 10 كيلو سعر للجزيء
اعتماداً على أنواع الممتزات والغازات الممتزة	تعتمد فقط عن الغاز الممتز
يمكن أن يحدث في ظروف حارة.	تحدث عند درجات حرارة الغليان المنخفضة للغاز الممتز
مع زيادة ضغط الغاز الممتز ، ينخفض معدل الامتزاز.	مع زيادة ضغط الغاز الممتز ، يرتفع معدل الامتزاز
تتكون روابط كيميائية بين الغاز الممتز والمادة الماز	قوى التجاذب هي قوى فاندرفالس

II-4- 4 تطبيقات الإمتزاز

يستعمل الإمتزاز لأغراض عديدة من بينها :

– إستخدامه في الأقنعة الواقية من الغازات: تستخدم أقنعة الغازات الأقنعة كأجهزة واقية من الغازات السامة. تحتوي على مواد ماصة تمتص الغازات السامة وتنقي الهواء الذي نتنفسه .

– تخلص من مواد التلوين : يستخدم الإمتزاز كتقنية لإزالة مواد التلوين غير المرغوب فيها من المحلول. السكر الخام أو العصائر والزيوت النباتية والبترول والمواد الأخرى .

– في مجال معالجة المياه : يمكن إزالة الأصباغ العضوية أو القساوة أو الملوثات الأخرى.

– يستخدم في مجال التحليل الكروماتوغرافي: يتم إستخدام الإمتزاز الإنتقائي لفصل مواد معينة بواسطة مادة مازة صلبة محددة لفصل مكونات الخليط في التحليل الكروماتوغرافي .

– تستخدم مؤشرات الإمتزاز في معايير الترسيب .

– التجفيف ، فصل الغازات النبيلة ، صناعة الأدوية ، صناعة الطلاء والصباغة [82] .

II-4- 5 سعة الإمتزاز

يتم تحديد سعة الإمتزاز بواسطة عوامل أخرى ، بما في ذلك النسبة المئوية للمادة المازة في الطور السائل ، درجة الحرارة ووظيفة الحموضة. يتم تعريفه على أنه قدرة الإمتزاز لكل وحدة كتلة (أو حجم) من الممتزات. يتم حساب سعة الإمتزاز بشكل نموذجي عند درجة حرارة ثابتة وتركيزات مختلفة من الممتزات. مسحوب بيانات الإمتزاز متساوي الحرارة الفعلية (كمية الممتزات مقابل التركيز عند درجة حرارة ثابتة) قدرة الإمتزاز للممتزات التي تم رسمها مقابل درجة الحرارة ، التركيز ، الضغط والمتغيرات الأخرى التي تقع خارج نطاق تحقيقنا. ترتفع قدرة الإمتزاز عادة مع إرتفاع مساحة السطح. مساحة السطح هي مصطلح يستخدم لوصف كمية المادة المازة التي تغطيها مادة مازة على سطحها[83] [84].

II-4- 6 العوامل المؤثرة على الإمتزاز

II-4- 6 .1 العامل الهيدروجيني

يعتبر الرقم الهيدروجيني عامل مهم في حدوث الإمتزاز ونظراً لتأثيره المباشر على حالة الشحن في كل من المادة الممتزة والسطح الماز ، فمن المعروف أن السطوح غير المتجانسة تحتوي على مواقع موجبة الشحنة وأخرى سالبة يؤثر تغيير الحموضة على عمليات الجذب والتنافر في هذه المواقع، كما قد يؤثر على

تأين الادة الممتزة وإن هذه العوامل تؤثر في كمية الممتزة . [85].

II-4- 6. 2 عامل مساحة سطح

إحدى الظواهر السطحية التي تعتمد على كمية السطح المعرض للامتصاص هي الإمتزاز. بالإضافة إلى حجم وتوزيع مسام السطح ، تزداد الفعالية مع زيادة مساحة السطح. حيث يؤثر حجم الجسيمات الممتزة ، وكذلك أشكال وأحجام المسام ، أيضًا على إنتظامها وتجانسها أو عدم وجودها. بسبب وجود مجاميع قطبية على السطح ، يتأثر الإمتزاز بشحنة السطح والشحنة الموجودة عليه. وتجدر الإشارة إلى أنه من الصعب حساب مساحة سطح الجسم الممتز ، ومن المتفق عليه عمومًا أن كتلة المادة المازة تعمل بمثابة وكيل لمقدار المساحة التي يمكن الوصول إليها.

تعتمد حركيات الإمتزاز لإستخدام المواد المازة على حجم السطح الخارجي للجسيم. هذا الأخير لا يشكل سوى جزء صغير من سطح الإمتزاز بأكمله.

II-4- 6. 3 عامل القطبية

المذاب القطبي سيكون له تقارب أقوى مع الممتزات القطبية أو المذيب. لذالك يجب أن يكون للممتز قطبية مماثلة.

II-4- 6. 4 تأثير درجة الحرارة

نظرًا لحقيقة أن الإمتزاز الفيزيائي يحدث بشكل أفضل عند درجة حرارة معينة ، فإن الإمتزاز يكون طاردًا للحرارة. على الرغم من أن الإمتزاز مرتبط بدرجة كبيرة بدرجة الحرارة ، إلا أنه منخفض ويحتاج إلى التعزيز في الإمتزاز الكيميائي[86].

II-4- 6. 5 تكوين السطح الماز (المسامية)

يتأثر الإمتزاز بالسطح الممتز ، وكذلك بمساحة السطح وحجم المسام. ولأنه كان مفيدًا على نطاق واسع ، فإن توزيعه من حيث الإنتظام والتجانس له أيضًا تأثير على الإمتزاز. وفقًا للدراسات ، توفر الأسطح المسامية مساحة سطح أكبر للإمتزاز من الأسطح غير المسامية ، ويرجع ذلك إلى حجم الجسيمات الممتزة وشكل وحجم المسام[87].

II-4- 6. 6- سرعة الرج

يتم تحديد الحد الأقصى للإمتزاز من خلال سرعة الإهتزاز ، والتي تلعب دورًا مهمًا في توزيع المادة المازة على سطح الممتزات.

II-4- 7- آلية الإمتزاز

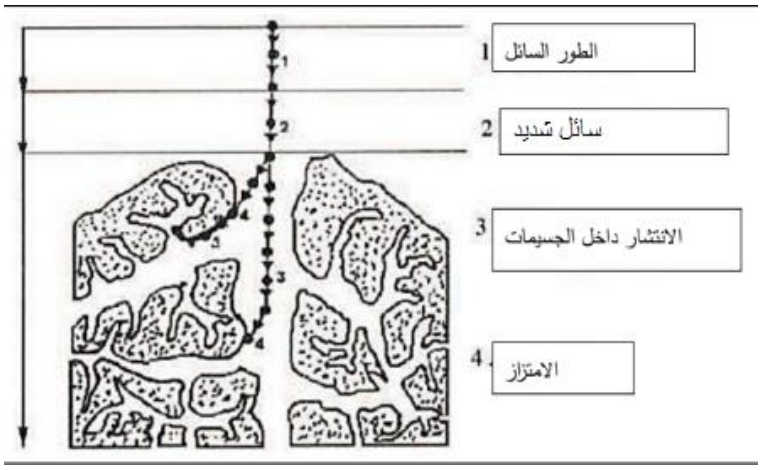
قبل عملية الإمتزاز، يمر المذاب المادة الممتزة عبر عدة مراحل ، ويمكن تلخيص آلية الإمتزاز في خطوات الأربعة التالية :

الخطوة الأولى : انتشار المادة المازة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة (مرحلة سريعة جدًا) .

الخطوة الثانية : إنتشار خارجي للحبيبات من المواد أي إنتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة) .

الخطوة الثالثة : نقل الحبيبات الداخلية من المواد أي نقل المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة (المرحلة البطيئة ...).

الخطوة الرابعة : ظاهرة الإمتزاز في إتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة جدا) [88] [89].



شكل :II.17 تمثيل مناطق تواجد المذاب عند إمتزازه على السطح الصلب

II-4- 8 حركية الإمتزاز

تسمى دراسة معدل إستخلاص الملوثات حركيات الإمتزاز. يؤثر تعقيد مادة الممتزات الممتزة على هذا المعدل. يتم تحديده من خلال التناقض بين حالة توازن النظام وحالة النظام قيد النظر. يحدد تكوين الوسط في وقت معين حركية الامتزاز (t). في معرفة حركية الإمتزاز ، يعتبر ترتيب التفاعل عاملاً حاسمًا. هناك نوعان من النماذج الحركية التي يمكن إستخدامها لدراستها: ترتيب النموذج الأولي الزائفة والترتيب الثاني الزائف ة [90].

II-4- 8 .1 نموذج الدرجة الأولى

تعطي المعادلة التالية النموذج الحركي $Lagergren$ الذي تم اكتشافه في عام 1898 [91]:

$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - K_1 t \qquad (1)$$

qt و qe هي الكميات الممتصة في لحظة (t) عند التوازن على التوالي ، و k_1هو ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى $(S-1)$.

II-4- 8 .2 نموذج الدرجة الثانية

تم إستخدام هذا النموذج $HOandMcKay$ على نطاق واسع من قبل الباحثين للتأكد من حركية امتزاز $Racemol$ التي تستخدم الممتزات. من خلال حساب حالة التثبيت السريع للمذابات ، تم إستخدامه أيضًا لحساب حركية الامتزاز وتثبيت الملوثات على الممتزات[92]. تحدد المعادلة أدناه هذا النموذج:

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

K_2هو ثابت الإمتزاز الوهمي من الدرجة الثانية ، حيث q_t و q_e هي قدرات الامتزاز عند التوازن وفي الوقت (t) (mg/g) ، على التوالي.

II-4- 9 الدراسات التيرموديناميكية

تعد الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية الإمتزاز مهمة جدًا لفهم أو تحديد نوع الإمتزاز الذي يحدث ، والذي يكون إما كيميائيًا أو فيزيائيًا ، تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية أيضًا الجدوى والطبيعة التلقائية لعملية الإمتزاز ، يتم ذلك عن طريق تحديد الثوابت الديناميكية الحرارية ، وهي الطاقة القياسية الحرة للإمتزاز طاقة جيبس ($\Delta G°$) ، يمكن تقدير المحتوى الحراري للإمتزاز ($\Delta H°$) وانتروبيا الإمتزاز ($\Delta S°$) من ثوابت التوازن بالدرجات درجات حرارة مختلفة. يتم الحصول على التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل الإمتزاز من خلال [92]:

$$lnK_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad (3)$$

وهذا عندما يتم تمثيل ($LnKd$) كدالة ل ($1/T$)

$$\Delta G° = -RTlnK_d \qquad (4)$$

حيث:

$\Delta G°$: التغيير في الأنثالبي الحرة (kJ/mol)

$\Delta S°$:التغيير في الأنتروبي ($KJ.mol^{-1}.k^{-1}$)

$\Delta H°$: التغيير في الأنطالبي (KJ/mol)

R : ثابت الغاز العالمي [$8.314J/(molk)$]

T: درجة الحرارة المطلقة (K)

K_d:ثابت التوزيع (L/g)

II-4- 10 إيزوتارم الإمتزاز

يمكن وصف عملية الإمتزاز بإستخدام متساوي الإمتزاز. يتم تمثيل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن بواسطة متساوي الحرارة . [93]. يُعرف التذبذب في الكمية الممتزة كدالة لتركيز تكثيف عند درجة حرارة معينة بإسم درجة حرارة الإمتزاز. توفر نمذجة متساوية

الإمتزاز بيانات نوعية وكمية حول طبيعة التفاعل ، والقدرة ، و إمتزاز الطاقة والحرارة [94].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \qquad (5)$$

حيث:

C_0: تركيز المذاب الأولي (mg/l)

C_e: تركيز التوازن للمذاب (mg/l)

q_e: كمية المادة الذابة الممتزة عند التوازن لكل وحدة وزن من المادة الممتزة (mg/g)

X: كمية المادة المذابة عن التوازن $X = (C_0 - C_e).V$ (mg)

m: كتلة الممتزات (g)

V: حجم المحلول (l)

II-4- 11 الإمتزاز من المحاليل

التفاعل بين الممتزات والمحلول أثناء عملية الإمتزاز أمر بالغ الأهمية. لكن مزال فهمها محدودا ، كانت الأسطح الكربونية غير القطبية محور غالبية هذه الإستفسارات ، على الرغم من حقيقة أنه تم نشر العديد من المقالات البحثية حول هذا الموضوع. يختلف الإمتزاز في المحلول عن الإمتزاز في المواد الصلبة من حيث أن المادة المازة تحتوي على مادتين على الأقل (مذيب أو مذاب) تتنافسان على الموقع النشط للسطح الممتز، وهاذا ما يؤدي الى تداخل من نوع ممتز مذيب أو مذيب ماز فإن أي تغيير في تركيز المحلول يؤثر على عملية إمتزاز المحلول الإمتزاز هو عملية إزالة أو استخلاص الجزيئات الممتزة من سطح الممتزات ثم عكس العملية لإعادة الجسيمات إلى مرحلة ما قبل الإمتزاز. غالبًا ما يتم كسر قوى الترابط بين المادة المازة والسطح الممتز عن طريق التناضح عند درجة حرارة عالية بما يكفي للقيام بذلك. [95].

II-4- 12 نماذج الإمتزاز

II-4- 12 .1 لانغمير

يشتهر إيرفينغ لانجمور بمساهماته في الكيمياء والفيزياء ، حيث اقترح أن الإمتزاز يحدث على سطح صلب متجانس . طور لانغمير توازنًا نظريًا متساوي الحرارة لربط كمية الغاز الممتزة على سطح ما بضغط الغاز، ويمثل نموذج لانغمير مقياس درجة حرارة الامتزاز الأكثر شهرة وشائع الاستخدام و يمكن تمثيل هذا النموذج ، الذي يظهر توافقًا جيدًا مع مجموعة متنوعة من البيانات التجريبية ، على النحو التالي :

$$q_e = \frac{q_{max} K_a}{C_e} 1 + K_a C_e \qquad (6)$$

q_e : كمية ممتزة من MO عند التوازن (mg/g)

C_e : تركيز MO عند التوازن (mg/L)

q_{max} : كمية الإمتزاز لانغميرالقصوى (mg/g)

K_a : ثابت لانغمير (L/mg)

من السهل استنتاج أن $Ce = 0$ عند تركيزات منخفضة من السوربات يقلل بشكل فعال من تساوي الحرارة الخطي ويتوافق مع قانون هنري. كبديل ، فإنه يتنبأ بقدرة امتصاص ثابتة أحادية الطبقة بتركيزات عالية من السوربات ، الموصوفة بـ qm ، والتي تعد واحدة من أكثر المعلمات فائدة لمقارنة قدرات الممتزات.

II-4- 12 .2 نموذج فرندليتش

يصف نموذج فراندليش عملية الإمتزاز القابلة للإنعكاس وغير المثالية. على عكس نموذج لانغمير، فإن نموذج فراندليش لا يرتبط بتكوين الطبقات الأحادية . تم إنشاء معادلة تجريبية أساسية لوصف الإمتزاز ، والتي تُستخدم لتحديد الأنظمة غير المتجانسة والتي تتميز بمعامل عدم تجانس $1 / n$ ، بواسطة العالم الألماني فرندليتش في عام1894 يتم وصف النسخة الأكثر شيوعًا منها بالمعادلة الخطية التالية. :

$$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n} lnC_e \qquad (7)$$

حيث:

K_f : ثابت فرندليتش (L/mg)

n:شدة الإمتزاز، وتكون قيمتها بين 0 و 1 تعطى شدة الإمتزاز انطلاقا من الثابت n حيث : $n<1$ فإن الإمتزاز كيميائي أو إذا كان $n>1$ فإن الإمتزاز فيزيائي.

II-4- 12 ،3 نموذج تمكين

يشير فرندليتش إلى أن الإنخفاض في حرارة الإمتزاز لوغاريتمي ، لكن متساوي الحرارة تمكين يشير إلى أنه خطي[96].تم استخدام متساوي الحرارة تمكين بشكل نموذجي بالطريقة الموضحة أدناه [97] .

$$q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T C_e \qquad (8)$$

A_T : ثابت تمكين (mg/g)

R : ثابت الغاز العالمي $[8.314J/(molk)]$

T : هي درجة الحرارة المطلقة (k)

b_T : حرارة الإمتزاز (J/mol)

تم استخدام متساوي الحرارة تمكين لدراسة امتزاز الإنزيم على أغشية الشيتوزان المعدلة المستخدمة في تحليل كروماتوغرافيا التقارب ، على الرغم من أن استخدامه قد تم توثيقه بشكل ضئيل في الأدبيات. نظراً لأنه تنبأ بدقة بسلوك أنظمة الإمتزاز على الأسطح المتنوعة ، تم اختيار متساوي الحرارة تمكين للاختبار. ولكن تم اكتشاف أن النوبة كانت أسوأ مما كانت عليه في حالة لانغمير[98].

III

الطرق و الأجهزة

1-III تمهيد

تم تنفيذ هذا العمل التطبيقي بكل من كلية التكنولوجيا والمخبر رقم 4 بكلية العلوم الدقيقة .

حيث شمل هذا الفصل جميع الطرق والبرتوكولات لإنجاز هذا العمل وكذلك الأجهزة والوسائل اللازمة لتحقيقه ، حيث نهتم في البداية بتحضير المادة المازة $Cs-TiO_2/EDTA$ من أجل إزالة الملوث العضوية صبغة ميثيل البرتقالي MO ذات الطبيعة الأنيونية كمادة ملوثة في المحاليل المائية .

ثم تطرقنا لكيفية تحضير الصبغة المدروسة وكيفية تحليلها بواسطة تقنية مطيافية .

2-III طرق

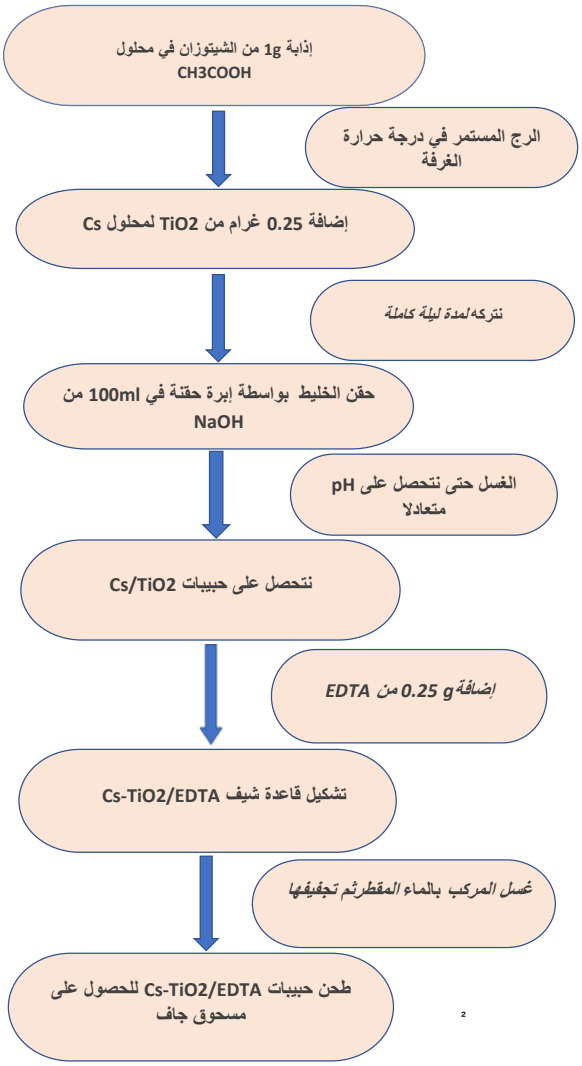
تم إستخدام مجموعة متنوعة من المواد و المذيبات الكيميائية في هذا العمل منها رقائق الشيتوزان الذي تم شراءه ،جسيمات دقيقة TiO_2 و ميثيل البرتقالي ...إلخ حيث يوضح الجدول (III.1) الإسم ، الصيغة الكيميائية و بعض الخواص و المواد والمذيبات المستخدمة .

جدول III.1: بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة

الإسم	الصيغة الكيميائية	الخواص
رقائق (Cs)	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	مسحوق، متوسط الوزن الجزيئي (درجة نزع الأسيتيل ≤ 75)
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	مسحوق يذوب في الماء ، لا لون له $MW = 292.24g/mol, d = 0.86g/cm^3$
ثنائي أكسيد التيتانيوم	TiO_2	عديم الرائحة ، مسحوق أبيض , $MW = 79.866g/mol, d = 4.23g/cm^3$
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	مسحوق أبيض يذوب في الماء, $d = 2.13g/cm^3$, $MW = 39.997g/mol$
حمض الخل	CH_3COOH	سائل عديم اللون $MW = 60.05g/mol$ $d = 1.05g/cm^3$
الإيثانول	C_2H_6O	سائل عديم اللون, $MW = 46.07g/mol$, $d = 0.789g/cm^3$
صبغة MO	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	مسحوق برتقالي قابل لذوبان في الماء , $MW = 327.33g/mol$, $d = 1.28g/cm^3$
الماء المقطر	H_2O	عديم الرائحة واللون، $MW = 18.01528g/mol$, $d = 1g/cm^3$

III-2- 1 تحضير المادة المازة

تمت إذابة $1g$ من الشيتوزان في $50ml$ من محلول حمض الخل (CH_3COOH ، 5٪) ونتركه يذوب حتى يصبح لزج متجانس وبعد ذلك نقوم بإضافة $0.25g$ من TiO_2 ونتركه ليلة كاملة ، وعن طريق حقن المحلول المحضر بواسطة حقنة بلاستيكية نحقن المحلول المتجانس والمحضر $(Cs-TiO2)$ في محلول مائي يحتوي على $100ml$ من $(NaOH$ ، 2٪)، بعد الحصول على حبيبات محضرة يتم غسلها بالماء عالي النقاوة بشكل جيد ومتواصل مع تجفيفها لتخلص من جميع أثار هيدروكسيد وتحقيق درجة الحموضة المعتدلة وبعد ذلك يتم نقل حبيبات إلى دورق كروي يحتوي $100ml$ من الماء المقطر و $0.25g$ من ثنائي أمين الإ يثيلين رباعي حمض الأسيتيك $(EDTA)$ أثناء التحريك برفق في دورق عند $40\ C°$ لمدة 3 ساعات تغسل العينة المحضرة وتجفف وتطحن للحصول على مسحوق ناعم ويدون عليها $Cs-TiO_2/EDTA$.



شكل III.1: مخطط يوضح تحضير مركب $Cs-TiO_2/EDTA$

III-2-2- طريقة تحضير محلول الأم لصبغة ميثيل البرتقالي MO

لتحضير محلول صبغة ميثيل البرتقالي بتركيز ($MO, 1000PPm$) تمت إذابة كتلة $m = 1g$ من الصبغة في حوجلة عيارية ذات سعة $1000ml$ من الماء الفاتر مع رجه لمدة $10-5$ دقائق ، وهذا المحلول يستعمل لتحضير بقية المحاليل المستعملة حسب التركيز وذلك بإتباع طريقة التمديد .

شكل :III.2 صورة تعبيرية للمحلول الأم MO

III-2-3- طريقة الإمتزاز

كل تجارب الإمتزاز المطبقة في هذا العمل من أجل إزالة صبغة ميثيل برتقالي من محاليل المائية . نضيف $0.1g$من $(Cs-TiO_2/EDTA)$ الى أرلن ماير يحتوي على $100ml$ من محلول صبغة ميثيل برتقالي ذو التركيز $(50ppm)$ ويترك المزيج تحت جهاز الرج المغناطيسي كما هو موضح في شكل (III.8) وعلى عدة أزمنة مختلفة من 5 الى

نقوم بأخذ كمية $2ml$ ونقيس لها قيمة الإمتصاصية بواسطة جهاز الأشعة المرئية ندرس النتائج المتحصلة عليها في جدول (III.2) ويتم حساب نسبة إزالة الصبغة $MO\%$ بالعلاقة التالية :

$$R\% = \frac{(A_0 - A) \times 100}{A_0} \qquad (1)$$

حيث:

A_0: الإمتصاصية الإبتدائية لصبغة MO.

A: إمتصاص المحلول المتحصل عليه عند الإتزان .

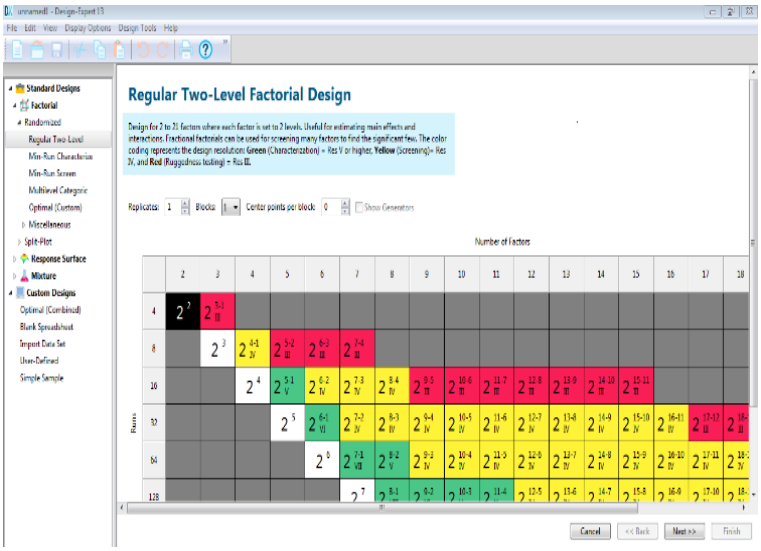
III-2 -4 نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح

تم إجراء إختبار أولي من أجل تحديد العوامل المؤثرة الرئيسية ونطاق عملها : وهي التحميل (TiO_2) A $(0-50\%)$ ، كمية المازة (B) $(0.04-0.14g)$ ، درجة الحموضة C $(pH:4-10)$ ، درجة الحرارة D $(30-50°C)$ تم تحسينها بإستخدام منهجية سطح الإستجابة كما هو موضح في الشكلين (III.3) ، (III.4)

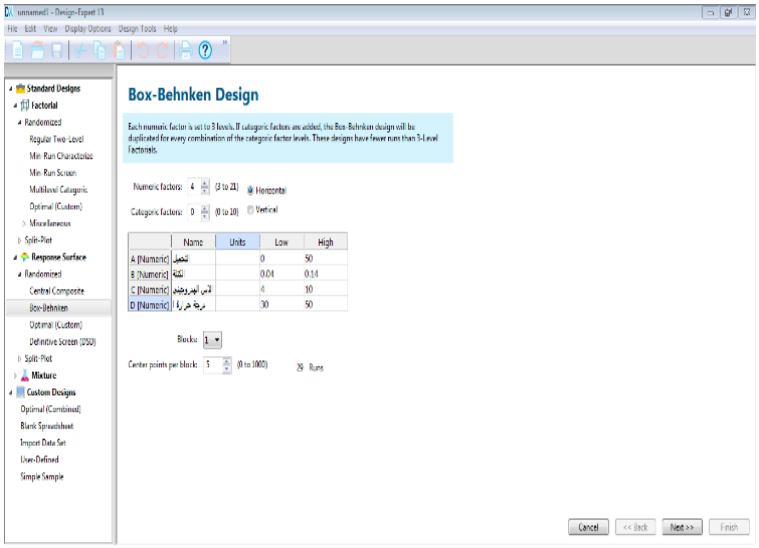
.

جدول III.2: المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD

المتغيرات	نسبة	المستوى الأدنى	المستوى الأعلى
تحميل TiO_2 %	%	0	50
كمية المازة	g	0.04	0.14
pH		4	10
درجة حرارة	°C	30	50



شكل III.3: صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة (RSM)



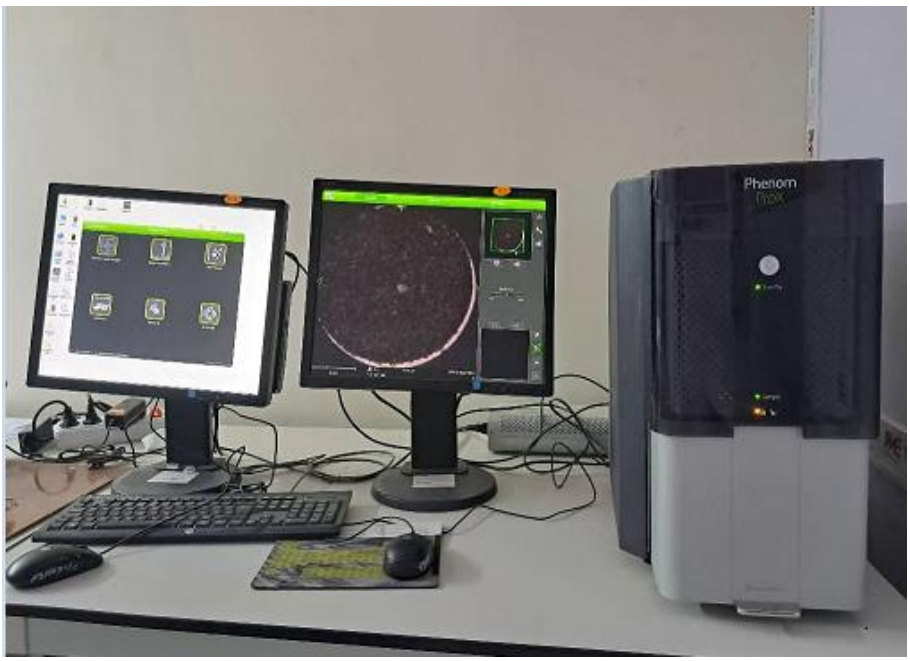
شكل :III.4 تصميم صندوق بيهنكن (BBD)

3-III الأجهزة

تم تشخيص وتوصيف المواد المحضرة بإستعمال أجهزة التحليل المتوفرة في جامعتنا مثل (FTIR ، XRD ، UV-Visible) ، والتي لم تتوفر في جامعتنا كل من (SEM ، BET) لهذا تم إرسال بعض العينات إلى بعض المخابر خارج الجامعة قصد تحليلها .

1- 3-III جهاز مجهر المامح الإلكتروني SEM

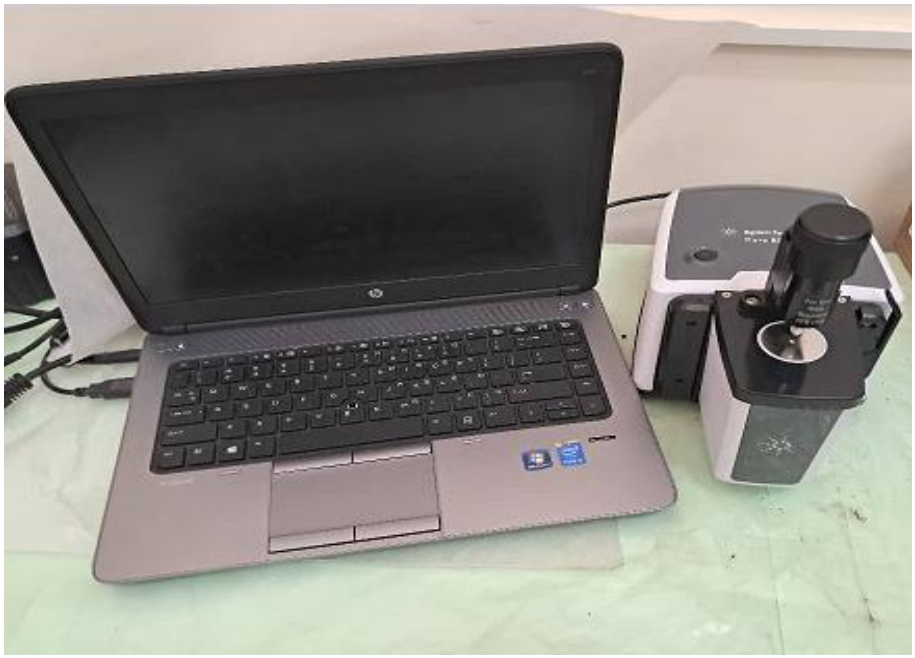
هو تقنية تحليل يمكن إستخدامها لتحديد حالة شكل وسطح المادة .أصبح المجهر الإلكتروني تقنية رئيسية لتوصيف المواد في مجموعة متنوعة من الصناعات ، هناك العديد من المتغيرات من الفحص المجهري للضوء ، ولكن قدرته على تمييز الأشياء والميزات الأصغر من حوالي 0.1 مم $(100nm)$ تكون محدودة عادةً . دقة المجهر هي القدرة على التمييز بين ميزتين مفصولتين بمسافة معينة . يعد حد دقة المجهر الضوئي خاصية متأصلة بسبب الطول الموجي لإشعاع الضوء المرئي ، والذي يتراوح من $400nm$ (أزرق) إلى $700nm$ (أحمر). تتفاعل الأطوال الموجية الاقصر للإشعاع بقوة أكبر مع المواد النانوية ويمكن أن تنتج صورًا عالية الدقة[99] .



شكل :III.5 جهاز المجهر الماسح الإلكتروني

III-3 -2 جهاز فوري لتحويل طيف الأشعه تحت الحمراء FTIR

يعتمد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء على طاقة إهتزاز الجزيئات ، والتي يتم تمثيلها في الطاقة الكامنة والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات نتيجة حركتها الإهتزازية. نظراً لأن هذه الطاقة مُكَمَّمة ، يحدث إمتزاز الأشعة تحت الحمراء عندما يحدث تغيير في إستقطاب المركب ، لذلك يجب قياسه. يمكن للجزيء أن ينتقل من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة ثم يحول هذه الطاقة إلى طاقة إهتزاز لأن طاقة الفوتونات تعادل طاقة الجزيء. يتم دراسة وتحديد المركبات الكيميائية أو المجموعات الوظيفية في الأشكال الصلبة أو السائلة أو الغازية بإستخدام هذه التقنية. حيث يتكون جهاز $FTIR$ من: مصادر الأشعة تحت الحمراء ، الكاشف ، فاصل الأشعة ، الإنعكاس الكلي المنخفض (ATR) و تحويل فوريه [100].



شكل III.6: جهاز الأشعة تحت الحمراء

III-3- 3 جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية

لقد سميت بمطيافية فوق البنفسجية والمرئية لأن إمتزاز الأشعة يحصل في هاتين المنطقتين ويؤدي إلى إثارة إلكترونات الجزيئة التي تمتز تلك الأشعة .و يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة البنفسجية – المرئية على حقيقة أي محلول ملون يعبره شعاع من ضوء يمر بجزء بسيط من الضوء الساقط، وكمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المرغوب كما هو موضح في قانون بير-لامبير [101] . كما يتكون جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من : المصدر الضوئي خلية العينة ، موحد طول الموجه ، الكاشف و الشاشة .

$$A = \frac{I}{I_0} = \epsilon.L.C \qquad (2)$$

حيث:

A:الإمتصاصية

I:شدة الحزمة الضوئية الصادرة

I_0:شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساق

u:معامل الإمتصاصية الجزئي

L:سمك الخلية المرجعية

C:تركيز المحلول l/mol

شكل :III.7 جهاز الأشعة فوق البنفسجية -المرئية

III-3 -4 جهاز الخلاط المغناطيسي

هو خلاط يقوم بخلط جيد للمواد بفضل تقنية الإهتزاز و يعمل على تكسير التجمعات وتفريق المواد بشكل متساوي وسريع مما يؤدي إلى تحسين جودة الخلط والتجانس يتطلب إستخدام هذا الجهاز جهدا أقل للتحريك يدويا و يتكون الخلاط الهزاز المائي من وعاء ، محرك هزاز ، أجهزة التحكم ، الضبط و تشغيل الخلاط .

شكل :III.8 جهاز خلاط الحمام مائي

IV

دراسة ومناقشة

1-IV تمهيد

يتمثل الهدف الأساسي لهذه الدراسة في تطبيق تقنية معالجة نظيفة و غير مكلفة من أجل معالجة محاليل مائية ملوثة بالأصباغ العضوية، و ذلك بإستغلال بعض المخلفات الحيوانية التي بإمكانها أن تلوث البيئة بشكل أو بآخر . بعد تحقيق كل الخطوات العملية المذكورة سابقا من أجل إنجاز هذا العمل سيتم في هذا الفصل عرض و مناقشة أهم النتائج المتحصل عليها خلال هاته الدراسة ، وفي البداية سيتم تحديد بعض الخصائص للمركب $Cs-TiO_2/EDTA$ قصد إستغلالها في دراسة درجة إزالة الصبغة من المحاليل المائية ، ومن ثم عرض العوامل المؤثرة التي تؤدي الى كمية إمتزاز أفضل ، ودراسة حالة الديناميكية الحرارية والحركية وإيزوتارم الإمتزاز .

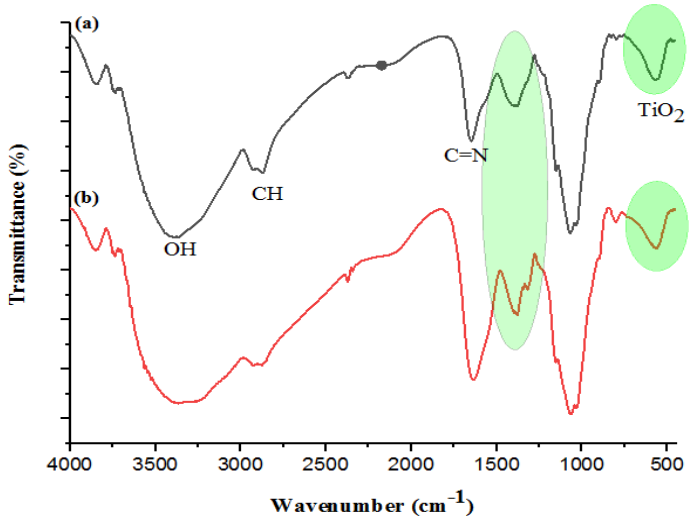
2-IV التحليل بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني (SEM)

تم أخذ العينة إلى جهاز SEM (في مخبر 8 في كلية العلوم الدقيقة) إلا أن الصور كانت مظلمة و غير واضحة وبالتالي كانت غير مناسبة في أدراجها في هذا الجزء .

3-IV التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR)

يسمح لنا طيف الأشعة تحت الحمراء$(FTIR)$ بالتعرف على أبرز المجموعات الوظيفية لـ $Cs-TiO_2/EDTA$ قبل وبعد إمتزاز الصبغة MO وذلك حسب مجال عدد الموجي الخاص والمميز لكل مجموعة وظيفية كما هو موضح في الشكل (IV.1) حيث يوضح الطيف $(a: Cs-TiO_2/EDTA)$ بعض الترددات :$3461cm^{-1}$, $2860cm^{-1}$, و $1070cm^{-1}$ يشير لتمديد قمم الروابط O-H , C-H و (C-O-C) على التوالي ، كما تتوافق القمة $1650cm^{-1}$ الى الوظيفة C=N و الناتجة من عملية تكثيف لمجموعة كربونيل لـ$EDTA$ مع المجموعة NH_2 للشيتوزان. تم رصد القمة $580cm^{-1}$ والتي توافق المجموعة TiO_2 وهو ما يزيد من تأكيد لتحميل الناجح لجسيمات TiO_2 داخل المصفوفة البوليمرية.

يظهر الطيف $(b: Cs-TiO_2/EDTA+MO)$ زيادة تدريجية في شدة نطاق O-H بإضافة ظهور ذروة جديدة عند $1350cm^{-1}$ التي تعود الى C=C الخاصة بالحلقة العطرية لصبغة MO وهذا مايدل على نجاح عملية حدوث الامتزاز .



شكل IV.1: طيف الأشعة تحت الحمراء FITR قبل وبعد الإمتزاز الصبغة MO

4-IV نمذجة إستجابة برنامج RSM و BBD

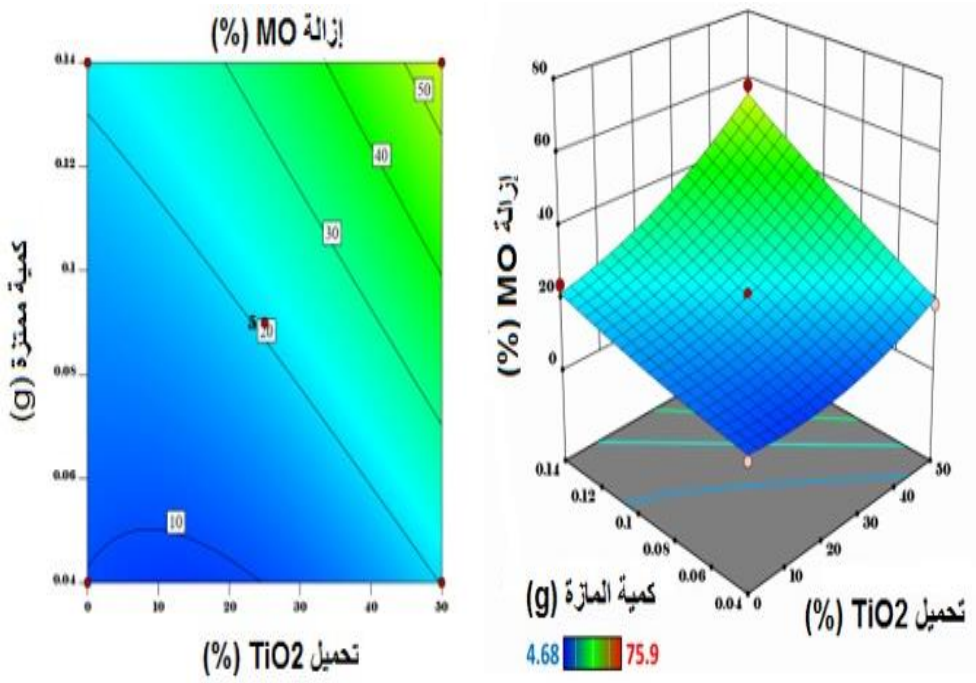
في الدراسة الحالية تم إعتبار أربعة متغيرات : التحميل ،الكمية المادة المازة ،درجة الحموضة ودرجة الحرارة مع التشفير التالي : A.B.C.D على التوالي . - تم تقييم التأثيرات الفردية والمهمة لمتغيرات الإدخال مثل التحميلA ،جرعة الكمية B ، درجة الحموضة C و درجة الحرارة D على كفاءة إمتزاز الصبغة MO بواسطة RSM . كما تم تحليل البيانات التجريبية إحصائيا بواسطة BBD حيث تشير نتائج المتحصل عليها في جدول Anova (IV.1) ، إلى وجود عوامل متداخلة و مهمة والتي تزيد في تحسين عملية الامتزاز وهم: AB ، AC و BC والتي تم تمثيلهم في الشكل (IV.2) , (IV.4) و (IV.3) على التوالي . كما تعتبر العوامل المتداخلة مهمة بناءا على قيم-p الأقل من 0.05 .

جدول IV.1: تحليل التباين (ANOVA) لنموذج سطح الاستجابة التربيعي لـ MO

مصدر	مجموع مربعات	Df	Square Mean	قيمة F-	القيمة-p	ملاحظات
نموذج	10965.19	14	783.23	44.98	<0.0001	مهمة
تحميل A-TiO_2	1472.75	1	1472.75	84.75	<0.0001	مهمة
كمية B-	1655.58	1	1655.58	95.07	<0.0001	مهمة
C-pH	6582.43	1	6582.43	773.99	<0.0001	غير مهمة
درجة الحرارة D-	74.2	1	74.2	4.26	0.058	مهمة
AB	137.71	1	137.71	7.91	0.0138	مهمة
AC	260.34	1	260.34	14.95	0.0017	مهمة
AD	25.81	1	25.81	1.48	0.2436	غير مهمة
BC	201.5	1	201.5	11.57	0.0043	مهمة
BD	1.73	1	1.73	0.0993	0.7573	غيرمهمة
CD	11.59	1	11.59	0.6658	0.4282	غير مهمة
A^2	156.56	1	156.56	8.99	0.0096	مهمة
B^2	7.31	1	7.31	0.4198	0.5275	غير مهمة
C^2	416.61	1	416.61	23.92	0.0002	مهمة
D^2	1.49	1	1.49	0.0857	0.774	غير مهمة
المتبقية	243.8	14	17.41			
الأجمالي	11208.99	28				

IV-4- 1 دراسة تأثير تحميل ثنائي أكسيد التيتانيوم مع كمية المازة

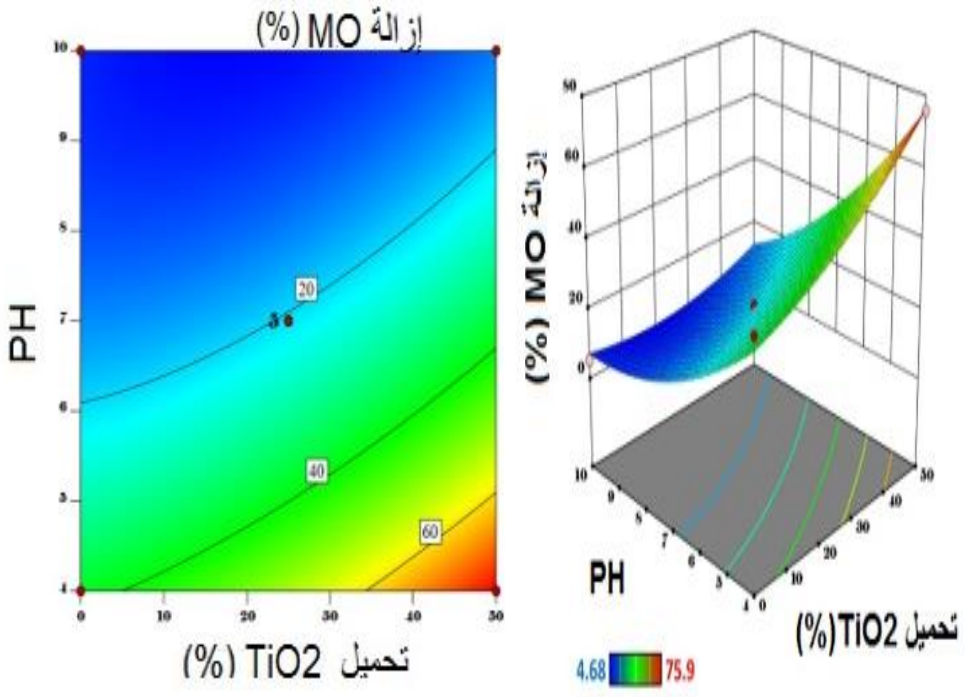
من الجدول Anova (IV.1) تم تسجيل (قيمة $P = 0.0138$) الناتجة من تداخل بين تحميل جزيئات الدقيقة TiO_2 (A) وكمية المادة المازة (B) من أجل إزالة الصبغة MO من الوسط المائي مع بقاء العوامل pH و درجة الحرارة ثابتة والتي تم تمثيلها على مخططات سطح الإستجابة ثنائية وثلاثية الأبعاد في الشكل (IV.2) .



شكل :IV.2 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (A) و (B)

2- 4-IV دراسة تأثير تحميل ثنائي أكسيد التيتانيوم و درجة الحموضة

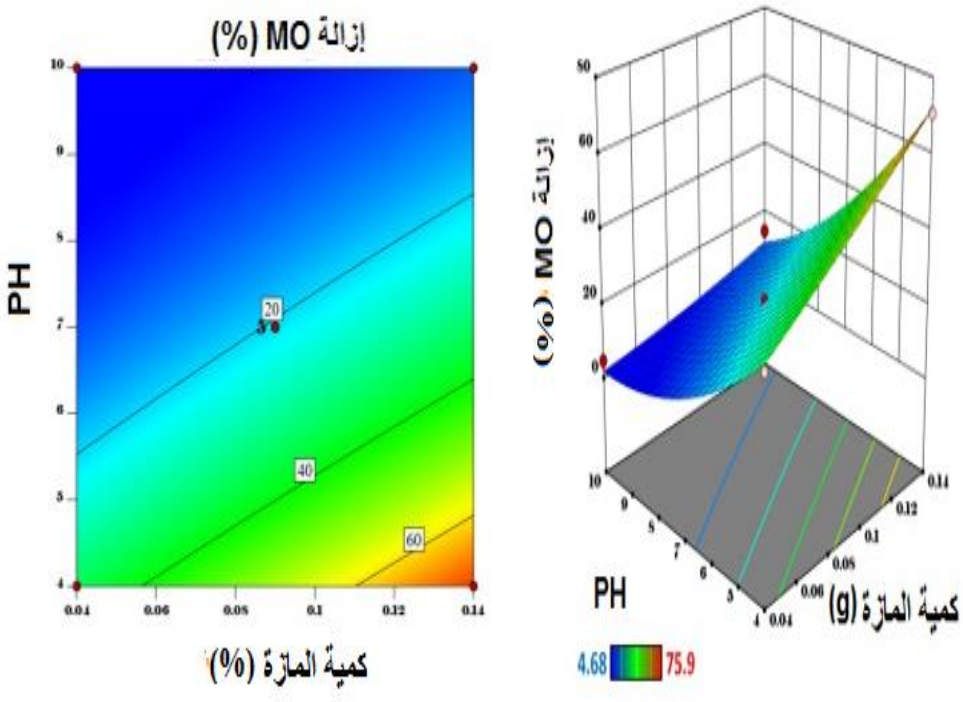
تمت دراسة تأثير تداخل كل من تحميل ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 (A) مع درجة الحموضة PH (C) على إزالة صبغة MO حيث تم رصد (قيمة $P = 0.0017$) ذات دلالة إحصائية مهمة . نلاحظ أن زيادة نسبة إزالة صبغة MO تتعلق بزيادة تحميل TiO_2 من (0-50 %) وهذا راجع إلى التوزيع المنتظم لجزيئات TiO_2 ذات المساحة السطحية العالية والتي أدت إلى القدرة على تحسين خاصية الإمتزاز تم إظهارها في الشكل (IV.3) .



شكل :IV.3 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (A) و (c)

IV-4 -3 دراسة تأثير كمية المازة ودرجة حموضة

كان تأثير تداخل بين كمية المازة (B) ودرجة الحموضة pH (C) تأثير ذو دلالة إحصائية على إزالة صبغة MO حيث تم تسجيل (قيمة $P = 0.0043$) ، نلاحظ أن زيادة نسبة إزالة MO من 4.686% الى 75.9% تتعلق بزيادة كمية المادة المازة من0.04 الى $0.14g$ مع نقصان في قيمة pH نحو الوسط الحامضي وهذا مايفسر زيادة المواقع الفعالة النشطة على السطح بإضافة لإكتسابها إلى بروتون من الوسط الحمضي وتحويلها إلى وظائف حاملة لشحنة الموجبة مما يزيد إلى الجذب كهروستاتيكي بين هذه الأخيرة والشحنة السالبة لصبغة MO كما تم توضيحها في الشكل (IV.4)



شكل :IV.4 مخططات ثنائي وثلاثي الأبعاد ل (B) و (C)

5-IV العوامل التي تؤثر على الإمتزاز MO

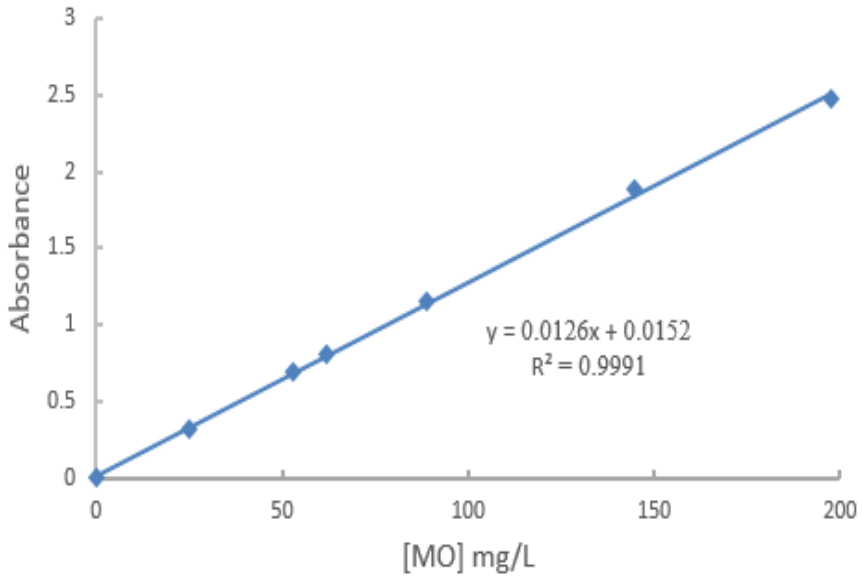
1- 5-IV دراسة حركية الإمتزاز

تساهم الدراسات الحركية بشكل عام في فهم أعمق لعملية الإمتزاز ، وتمكين تطوير أنظمة الإمتزاز ، ودعم تصميم وتحسين التقنيات القائمة على الامتزاز في مختلف المجالات ، تم حساب قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والدرجة الثانية لإمتزاز الصبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ كما تم تدوين النتائج في الجدول (IV.6) والمنحنى المعايرة صبغة ميثيل البرتقالي(IV.5) حيث لوحظ أن نموذج رتبة الثانية قدما لنا أعلى معامل إرتباط $(R^2 = 0.99)$ بالمقارنة مع النموذج الأول إضافة إلى ذلك نجد تقارب في كمية الأمتزاز النظري $(q_e cal)$ والتجريبي $(q_e exp)$ لنموذج الرتبة الثانية لمقارنة مع نموذج الرتبة الأولى ، تكشف هذه النتائج بوضوح أن إمتزاز صبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ قد تم وصفه جيدا بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية ، مما يشير إلى أنه من المحتمل أن يحصل عملية الإمتزاز الكيميائي [8] .

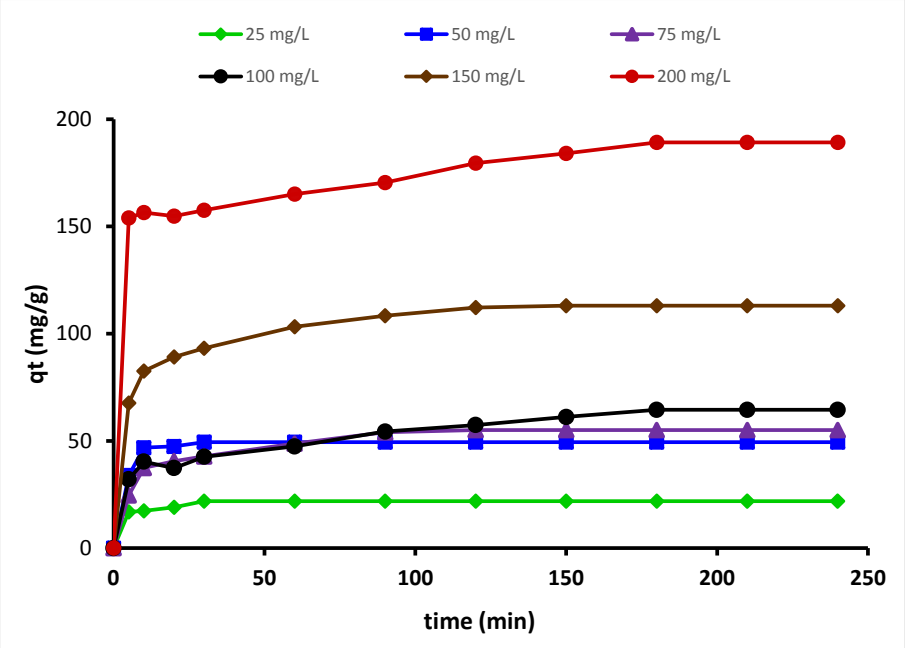
جدول IV.2: نتائج الدراسة الحركية الإمتزاز الصبغة MO (تحميل TiO_2 50 % , كمية المازة 0.09g , $(T = 40C°,\ pH = 4$

تركيز MO mg/l	الترتيب الأولى الزائفة				الترتيب الثانية الزائفة		
	$q_e exp$) (mg/g)	$q_e cal$ (mg/g)	K_1 $(1/min)$	R^2	$q_e cal$ (mg/g)	$K_2 * 10^2$ $(g/mg.min)$	R^2
25	21.88	19.8	0.33	0.97	21.6	2.698	0.98
50	49.40	49.1	0.24	0.98	54.7	0.690	0.99
75	55.04	52.3	0.10	0.95	56.5	0.267	0.98
100	64.50	57.4	09.0	0.82	62.1	0.209	0.91
150	113.1	107	0.15	0.94	113	0.221	0.98
200	189.2	174	0.39	0.93	179	0.437	0.96

من خلال المنحنى المتحصل عليه في الشكل (IV.6) نلاحظ أن الكمية الممتزة لصبغة MO على سطح $Cs - TiO_2/EDTA$ إرتفعت من 14 إلى 153 mg/g في 5 دقائق الأولى بزياد التركيز من25 إلى 200mg/g لتركيز ميثيل البرتقالي ، مما يشير إلى الفعالية المهمة للمادة المازة والتي أدت إلى توفير قوة دافعة لتحريك جزيئات صبغة MO نحو مواقع الإمتزاز نشطة .



شكل IV.5: منحنى المعايرة MO



شكل IV.6: تأثير وقت التلامس والتركيز الأولي على الإمتزاز MO

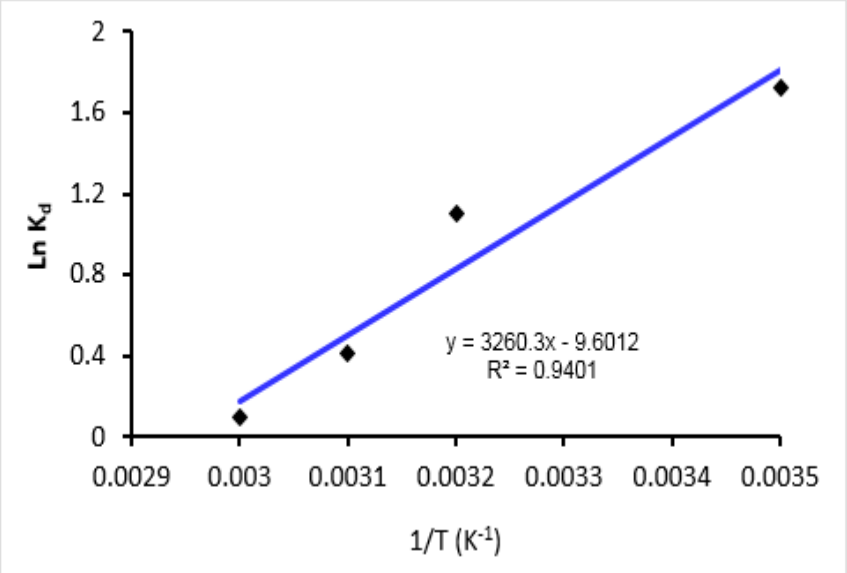
IV-5 -2 ترموديناميكية الإمتزاز

إن للدراسة الترموديناميكية أهمية كبيرة جدا لفهم تأثير درجة حرارة على الإمتزاز بشكل أفضل وذلك بمعرفة قيم وإشارة المعاملات الترموينامكية المختلفة بما فيها :التغير لطاقة الحرة لجيبس $\Delta G°$ ، التغير في الانتروبي $\Delta S°$ ، والتغير في الأنتالبي $\Delta H°$.

يظهر جدول (IV.3) أن إمتزاز صبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ ، يمتلك قيم سالبة ل $\Delta G°$ مما يشير الى أن عملية الإمتزاز كانت تلقائية . علاوة على ذلك ، كانت نتائج السالبة ل $\Delta H°$ والتي تبين أن عملية الإمتزاز تصاحبها إنتشار للحرارة وهو ما يوضحه الشكل (IV.4) . تشير قيمة $\Delta S°$ والتي تختلف عن الصفر إلى حقيقة إنتقال جزيئات الصبغة MO- عند نفس الشروط المثلى المذكورة اعلاه- نحو سطح المادة المازة وهذا ما يؤكده نتائج حركية الإمتزاز في الجزء $IV-7-1$.

جدول IV.3: نتائج ترموديناميكية لصبغة ميثيل البرتقالي على $Cs-TiO_2/EDTA$

$\Delta S°$ (kJ/mol.K)	$\Delta H°$ (kJ/mol)	$\Delta G°$ (kJ/mol)	LnK_d	$T(K)$
-0.07978	-27.10	-4.26	1.72	**298.15**
		-2.79	1.09	**308.15**
		-1.08	0.41	**318.15**
		-0.25	0.09	**328.15**



شكل IV.7: منحنى لصبغة MO

3- 5-IV إيزوتارم الإمتزاز

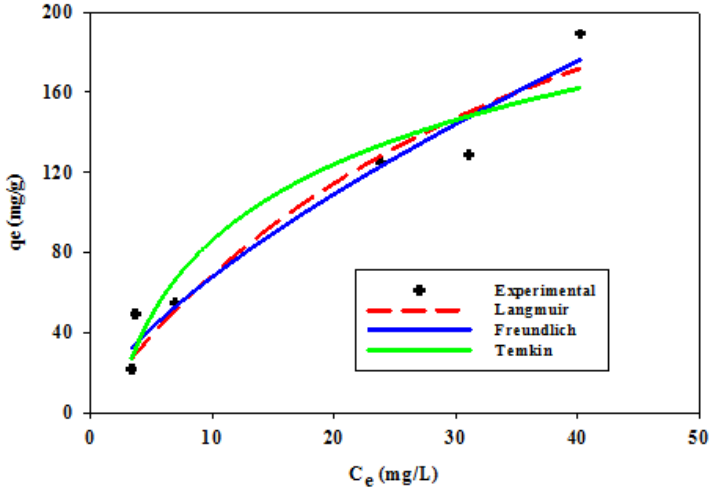
يمثل نموذج إيزوتارم الإمتزاز توازن الديناميكي الحراري بين المادة المازة والممتزة ، غالبا ماتستخدم لتحديد السعات القصوى للإحتفاظ بالملوثات ولتحديد نوع الإمتزاز . في هذه الدراسة تم إستخدام كل من نماذج لانغمير ، فروندليتش وتمكين متساوي الحرارة لفحص بيانات الإمتزاز .

من خلال النتائج المتحصل عليها تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا لمتغيرات لانغمير ، فرندليتش وتمكين في الجدول (IV.5) . يتضح أن إيزوتارم إمتزاز صبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ يتبع نموذج إيزوتارم فرندليتش وهو أفضل نموذج من نماذج للإيزوتارم لانغمير و تمكين نظرا لإرتفاع قيمة معامل الإرتباط $(R^2 = 0.95)$ ، مقارنة به . تشير هذه النتيجة إلى أن الإمتزاز حدث على أسطح غيرمتجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات [8] .

إيزوثارم الإمتزاز	معامل	MO
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	340.5
	$K_l(l/mg)$	0.02
	R^2	0.93
فروندليتش	$K_f(mg/g)(L/mg)^{1/n}$	13.94
	n_F	1.45
	R^2	0.95
تمكين	$K_T(L/mg)$	1.97
	$b_T(J/mol)$	45.3
	R^2	0.91

جدول IV.4: نتائج الإيزوتارم الإمتزاز صبغة MO على $Cs-TiO_2/EDTA$ (تحميل 50 TiO_2 % , كمية المازة 0.09g , $T = 40C°$, $pH = 4$)

من خلال الشكل (IV.8) نلاحظ أن الكمية الممتزة تتزايد مع تركيز الأولي للصبغة في كل من منحنى لانغمير وفرندليتش وتمكين حيث إرتفعت من $(20mg/g)$ الى $(175mg/g)$ عند تغير التركيز الأولي من $(4mg/L)$ الى $(45mg/L)$ ، كما تم إستنتاج كمية المادة الممتزة الأقصى $q_{max} = 340.5(mg/g)$.



شكل IV.8: نمذجة إيزوتارم الإمتزاز على صبغة MO

جدول :IV.5 عوامل مصفوفة BBD والبيانات التجريبية لكفاءة إزالة MO

معيار	تحميل TiO_2%	كمية (g)	pH	درجة الحرارة (°C)	إزالة (%)
1	0	0.04	7	40	8
2	50	0.4	7	40	18.5
3	0	0.14	7	40	24
4	50	0.14	7	40	58
5	25	0.09	4	30	54.5
6	25	0.09	10	30	5.5
7	25	0.09	4	50	48.5
8	25	0.09	10	50	6.2
9	0	0.09	7	30	10.2
10	50	0.09	7	30	31.5
11	0	0.09	7	50	15.3
12	50	0.09	7	50	46.8
13	25	0.04	4	40	32.6
14	25	0.14	4	40	70.7
15	25	0.04	10	40	4.7
16	25	0.14	10	40	14.4
17	0	0.09	4	40	41.9
18	50	0.09	4	40	75.9
19	0	0.09	10	40	5.3
20	50	0.09	10	40	7
21	25	0.04	7	30	7.8
22	25	0.14	7	30	25.2
23	25	0.04	7	50	13.8
24	25	0.14	7	50	33.9
25	25	0.09	7	40	21.3
26	25	0.09	7	40	20.4
27	25	0.09	7	40	20.5
28	25	0.09	7	40	21.3
29	25	0.09	7	40	20.3

V

الخاتمة

V-1 الخاتمة

أصبح موضوع معالجة المياه من المواضيع الساخنة التي تكتسب أهمية متسارعة في الوقت الراهن، حيث تسعى العديد من المنظمات البيئية إلى الحث على إستخدام تقنيات مستدامة وصديقة للبيئة ، من أجل المساهمة ولو بجزء من معالجة مشكلة تلوث المياه لضمان سلامة حياة الإنسان والكائنات الحية الأخرى وإبقائها على قيد الحياة .

كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هوتحضير مركب جديد يعمل كممتز فعال من أجل إزالة الصبغة مثيل البرتقالي من الوسط المائي . بالإضافة إلى دراسة تأثير جزيئات TiO_2الميكروسكوبية على مصفوفة البوليمرية للشيتوزان من خلال التعديل الفيزيائي ، تم إستخدام برنامج منهجية إستجابة السطح (RSM) للمادة المعدلة متبوعة بدراسة للعوامل التي تؤثر على كفاءة الإمتزاز.

من خلال إستخدام تصميم $Box-Behnken$ ، تم إستنتاج العوامل المثلى والمتداخلة التي لها تأثير مباشر على تحسين عملية الإمتزاز لصبغة ميثيل برتقالي (MO) بواسطة المادة المازة والمحضرة $Cs-TiO_2/EDTA$. حيث تم تحقيق نسبة إزالة 75.9% في ظل الظروف التالية : (تحميل 50 ، $pH=4$ ، $T=40C°$ ، كمية $0.09g$) .

أوضحت النتائج متساوي درجة حرارة أيضًا أن فرندليتش كان النموذج الأنسب لوصف إمتزاز صبغة الميثيل البرتقالي (MO) ، كما يتضح من معامل الإرتباط الأعلى $(R^2=0.95)$ مقارنة ببقية النماذج . كما تم تسجيل أقصى سعة إمتزاز لنموذج لانغمير $q_{max}=340.5mg/g$. علاوة على ذلك ، أظهرت النتائج أن حركية الإمتزاز لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) أتبعت نموذج الدرجة الثانية الزائفة $(R^2=0.99)$ مقارنة بالنماذج الأخرى .

بخصوص النتائج الديناميكية الحرارية بينت أن عملية الإمتزاز كانت تلقائية ، ناشرة للحرارة ، وأن جزيئات الإمتزاز مرتبة جيدًا على سطح المركب. وبناءً على النتائج المذكورة أعلاه ، يمكن الإستنتاج أنه يمكن إستخدام $Cs-TiO2/EDTA$كمادة مازة واعدة لمعالجة المياه الملوثة من الأصباغ العضوية.

المصادر

[1] A. Azari, M. Noorisepehr, E. Dehghanfiard, K. Karimyan, S. Y. Hashemi, E. M. Kalhori, R. Norouzi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, ``Experimental design, modeling and mechanism of cationic dyes biosorption on to magnetic chitosan-lutaraldehyde composite," International journal of biological macromolecules, vol. ,131 pp. ,645--633 .2019

[2] A. Kumar and I. Xagoraraki, ``Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in us surface and finished drinking waters: a proposed ranking system," Science of the Total Environment, vol. ,408 no. ,23 pp. ,5989--5972 .2010

[3] C.-J. Li and L. Chen, ``Organic chemistry in water," Chemical Society Reviews, vol. ,35 no. ,1 pp. ,82--68 .2006

[4] Bufi, B. Saleh, Balqis, Quedari, and Amira, ``A study of the effect of treating contaminated water using low-cost local biomass - date seeds - on the germination and growth of durum wheat seedlings," .2022

[5] J. Koh, ``Dyeing with disperse dyes," Textile dyeing, vol. ,10 pp. --195 ,220 .2011

[6] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, Organic chemistry. Oxford university press, .2012

[7] S. Bhargava, ``Role of chemistry in everyday lfie," Journal of Chemistry and Chemical Sciences, vol. ,6 no. ,2 pp. ,198--192 .2016

[8] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, and Z. A. ALOthman, ``Parametric optimization by box--behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/zno/fe3o4 nanocomposite and textile dye removal," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. ,9 no. ,3 p. ,105166 .2021

[9] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, ``Tunable schffi's base-cross-linked chitosan composite for the removal of reactive red 120 dye: adsorption and mechanism study," International journal of biological macromolecules, vol. ,142 pp. ,741--732 .2020

[10] S. Sarkar, A. Banerjee, U. Halder, R. Biswas, and R. Bandopadhyay, ``Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes," Water Conservation Science and Engineering, vol. ,2 pp. ,131--121 .2017

[11] E. A Al-Hyali, O. M Ramadhan, and S. A Al-Dobone, ``Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acids and their relation to concentration, temperature and ph," Rafidain journal of science, vol. ,16 no. ,8 pp. ,79--68 .2005

[12] D. Śmigiel-Kamińska, J. Pośpiech, J. Makowska, P. Stepnowski, J. Wąs-Gubała, and J. Kumirska, ``The identfiication of polyester fibers dyed with disperse dyes for forensic purposes," Molecules, vol. ,24 no. ,3 p. ,613 .2019

[13] M. F. Imron, S. B. Kurniawan, A. Soegianto, and F. E. Wahyudianto, ``Phytoremediation of methylene blue using duckweed (lemna minor)," Heliyon, vol. ,5 no. ,8 p. e02206, .2019

[14] G. L. Baughman and T. A. Perenich, ``Fate of dyes in aquatic systems: I. solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds," Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, vol. ,7 no. ,3 pp. ,199--183 .1988

[15] Z. Aksu, ``Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review," Process biochemistry, vol. ,40 no. ,4-3 pp. -997 ,1026- .2005

[16] S. Paul, S. Chavan, S. Khambe et al., ``Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city," International Journal of Chemical Sciences, vol. ,10 no. ,2 pp. ,642--635 .2012

[17] N. CHERFAOUI and R. DJEBRI, ``Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actfi préparé à partir des noyaux du genévrier oxycédre," Ph.D. dissertation, Université de Bouira, .2017

[18] A. BOUCHETA et al., ``Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite," Ph.D. dissertation, .2017

[19] I. BELBACHIR, ``Modfiication de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds." Ph.D. dissertation, ,2018-10-23 .2018

[20] A. Hassainia, ``Obtention du biopolymere «chitine» a partir du champignon «agaricus bisporus»: Extraction et caracterisation," Ph.D. dissertation, .2018

[21] A. Aljawish, ``Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques: évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères," Ph.D. dissertation, Université de Lorraine Thionville, France, .2013

[22] T. Schütz, S. Dolinská, P. Hudec, A. Mockovčiaková, and I. Znamenáčková, ``Cadmium adsorption on manganese modfiied bentonite and bentonite--quartz sand blend," International Journal of Mineral Processing, vol. ,150 pp. ,38--32 .2016

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

[24] A. L. Debbaudt, M. L. Ferreira, and M. E. Gschaider, ``Theoretical and experimental study of m2+ adsorption on biopolymers. iii. comparative kinetic pattern of pb, hg and cd," Carbohydrate Polymers, vol. ,56 no. ,3 pp. ,332--321 .2004

[25] تامه, ا. ,عثمان, وسيلة, and برايكة, ``Electrochemical biosensors based on molecularly imprinted of polysaccharide chitosan: areview," .2021

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

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

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

[29] T. C. Yang and R. R. Zall, ``Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes," Industrial & engineering chemistry product research and development, vol. ,23 no. ,1 pp. -168 ,172- .1984

[30] M. N. R. Kumar, ``A review of chitin and chitosan applications," Reactive and functional polymers, vol. ,46 no. ,1 pp. ,27--1 .2000

[31] M. Rinaudo, ``Chitin and chitosan: Properties and applications," Progress in polymer science, vol. ,31 no. ,7 pp. ,632--603 .2006

[32] M. Barbosa, I. Gonçalves, P. Moreno, R. Gonçalves, S. Santos, A. Pêgo, and I. Amaral, 13.2`` chitosan," .2017

[33] B. Fatima et al., ``Préparation de chitosane à partir des carapaces de crevettes: étude et caractérisations," .2018

[34] M. R. Kasaai, J. Arul, S. L. Chin, and G. Charlet, ``The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. ,120 no. ,3 pp. -201 ,205- .1999

[35] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres, and M. Rinaudo, ``An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization," Polymer, vol. ,42 no. ,8 pp. ,3580--3569 .2001

[36] F. Zouaoui, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, N. Jaffrezic-Renault, N. Zine, and A. Errachid, ``Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review," TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. ,130 p. ,115982 .2020

[37] H. Cfitci, U. Tamer, A. Ü. Metin, E. Alver, and N. Kizir, ``Electrochemical copper (ii) sensor based on chitosan covered gold nanoparticles," Journal of Applied Electrochemistry, vol. ,44 pp. --563 ,571 .2014

[38] S. BOUFAS, ``Etude des fluides à rhéologie complexe: Cas des bio-polymères à base de chitosane/cellulose/alginate," Ph.D. dissertation, .2021

[39] ,رمضاني ,ياسين .، ,حمد ,البشير and ,جاري ``Extraction et optimisation de degré désacétylation du chitosane," .2019

[40] P. Guggillia, A. Chilvery, and R. Powell, ``Reducing the bandgap energy via doping process in lead-free thin film nanocomposites," Res. Rev. J. Mater. Sci, vol. ,5 no. ,5 .2017

[41] C. Zhao, J. Zhou, Y. Yan, L. Yang, G. Xing, H. Li, P. Wu, M. Wang, and H. Zheng, ``Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review," Science of The Total Environment, vol. ,765 p. ,142795 .2021

[42] S. Goyal, K. G. Ramawat, and J.-M. Mérillon, ``Dffierent shades of fungal metabolites: an overview," Fungal metabolites, pp. ,29--1 .2017

[43] A. A. Escárcega-Galaz, D. I. Sánchez-Machado, J. López-Cervantes, A. Sanches-Silva, T. J. Madera-Santana, and P. Paseiro-Losada, ``Mechanical, structural and physical aspects of chitosan-based films as antimicrobial dressings," International journal of biological macromolecules, vol. ,116 pp. ,481--472 .2018

[44] D. Qi, C.-M. Tann, D. Haring, and M. D. Distefano, ``Generation of new enzymes via covalent modfiication of existing proteins," Chemical reviews, vol. ,101 no. ,10 pp. ,3112--3081 .2001

[45] C.-M. Tann, D. Qi, and M. D. Distefano, ``Enzyme design by chemical modfiication of protein scaffolds," Current opinion in chemical biology, vol. ,5 no. ,6 pp. ,704--696 .2001

[46] Z. Afsarian and Y. Mansourpanah, ``Surface and pore modfiication of tripolyphosphate-crosslinked chitosan/polyethersuflone composite nanofiltration membrane; characterization and performance evaluation," Korean Journal of Chemical Engineering, vol. ,35 pp. ,1877--1867 .2018

[47] S. Torkaman, H. Rahmani, A. Ashori, and S. H. M. Najafi, ``Modfiication of chitosan using amino acids for wound healing purposes: A review," Carbohydrate polymers, vol. ,258 p. ,117675 .2021

[48] T. T. Yuan, A. M. DiGeorge Foushee, M. C. Johnson, A. R. Jockheck-Clark, and J. M. Stahl, ``Development of electrospun chitosan-polyethylene oxide/fibrinogen biocomposite for potential wound healing applications," Nanoscale research letters, vol. ,13 no. ,1 pp. ,12--1 .2018

[49] N. Sakthiguru and M. A. Sithique, ``Fabrication of bioinspired chitosan/gelatin/allantoin biocomposite film for wound dressing application," International journal of biological macromolecules, vol. ,152 pp. ,883--873 .2020

[50] I. Bano, M. Arshad, T. Yasin, and M. A. Ghauri, ``Preparation, characterization and evaluation of glycerol plasticized chitosan/pva blends for burn wounds," International journal of biological macromolecules, vol. ,124 pp. ,162--155 .2019

[51] R. B. Trinca, C. B. Westin, J. A. F. da Silva, and Â. M. Moraes, ``Electrospun multilayer chitosan scaffolds as potential wound dressings for skin lesions," European Polymer Journal, vol. ,88 pp. ,170--161 .2017

[52] L. D. Xu, E. L. Xu, and L. Li, ``Industry :0.4 state of the art and future trends," International journal of production research, vol. ,56 no. ,8 pp. ,2962--2941 .2018

[53] L. Wang and P. G. Schultz, ``Expanding the genetic code," Chemical Communications, no. ,1 pp. ,11--1 .2002

[54] Z. A. Sutirman, M. M. Sanagi, K. J. Abd Karim, and W. A. W. Ibrahim, ``Preparation of methacrylamide-functionalized crosslinked chitosan by free radical polymerization for the removal of lead ions," Carbohydrate polymers, vol. ,151 pp. ,1099--1091 .2016

[55] C. Zhang, S. Liu, S. Li, Y. Tao, P. Wang, X. Ma, and L. Chen, ``Enahanced biosorption of cu (ii) by magnetic chitosan microspheres immobilized aspergillus sydowii (mcmas) from aqueous solution," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. ,581 p. ,123813 .2019

[56] Y. Shi, H. Hu, and H. Ren, ``Dissolved organic matter (dom) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modfiied biochar: Adsorption fractions and mechanisms," Bioresource technology, vol. ,297 p. ,122281 .2020

[57] D. H. K. Reddy and S.-M. Lee, ``Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions," Advances in colloid and interface science, vol. ,201 pp. -68 ,93- .2013

[58] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, ``Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/tio 2 nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," Journal of Polymers and the Environment, vol. ,28 pp. ,637--624 .2020

[59] W. W. Ngah, L. Teong, and M. M. Hanafiah, ``Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review," Carbohydrate polymers, vol. ,83 no. ,4 pp. ,1456--1446 .2011

[60] O. Belaid, ``Utilisation d'un charbon actfi prepare a partir des noyaux de dattes locales dans l'epuration des eaux usees urbaines. influence de la variete de dattes." Ph.D. dissertation, .2017

[61] F. Mekhalfi, ``Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement," .2009

[62] K. A. Adegoke and O. S. Bello, ``Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents," Water resources and industry, vol. ,12 pp. ,24--8 .2015

[63] A. Seyewetz and P. Sisley, Chimie des matières colorantes artfiicielles. Masson, .1896

[64] Y. Bronner, ``A renaissance man in memory: Appayya dīkṣita through the ages," Journal of Indian Philosophy, vol. ,44 pp. ,39--11 .2016

[65] S. A. Dawood, ``Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of congo red dye by adsorption," Ph.D. dissertation, Curtin University, .2013

[66] M. Med et al., ``Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur dffiérents adsorbants (charbon actfi en poudre, charbon en grain et la bentonite) الصناعية," الكيمياء قسم التكنولوجيا و العلوم كلية خيضر محمد جامعة Master's thesis, .2014

[67] M. Stolte and M. Vieth, ``Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. what the endoscopist can (and must) see," Acta Endoscopica, vol. ,31 pp. ,129--125 .2001

[68] N. KIGMOU, A. BEN BEY, S. KALLOUM et al., ``Traitement d'un colorant par filtration sur sable," Ph.D. dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR, .2020

[69] J. Aspland, ``Disperse dyes and their application to polyester," Textile Chemist and Colorist, vol. ,24 pp. ,18--18 .1992

[70] ,------ ``The structure and properties of disperse dyes and related topics," Text. Chem. Color, vol. ,25 no. ,1 pp. ,25--21 .1993

[71] D. CHELMOUH, F. MEBREK, and H. CHERIFI, ``Etude de l'adsorption compétitive des composés organiques," .2016

[72] M. Crepy, ``Dermatoses professionnelles aux colorants," Documents pour le médecin du travail, no. ,100 pp. ,576--565 .2004

[73] N. M. Nesrine, ``Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques," Mémoire de Magister. Université Mohamed Cherfi Massaadia, Souk-Ahras.(2013-2014).[31] V. Uwamariya,"Adsorptive Removal of Heavy Metals from Groundwater by Iron Oxide based adsorbents, .2014

[74] S. Harouni, N. Bouanimba, and N. Boulares, ``Synthesis of zno nanostructures using sublimation-condensation and sol-gel methods: evaluation of the photocatalytic degradation activity of industrial dye," Acta Phys. Pol. A, vol. ,136 no. ,3 pp. ,431--424 .2019

[75] M. A. Kadri, ``Plasticité de la fonction posturale: effet de l'entraînement controlatéral et influence de la latéralité du membre inférieur sur le contrôle postural monopodal," Ph.D. dissertation, Pau, .2018

[76] M. M. Aslam, I. Hassan, M. Malik, and A. Matin, ``Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material,"

Electron. J. Environ. Agric. Food Chem, vol. ,3 no. ,2 pp. ,664--658 .2004

[77] N. Chaheb, ``L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de touggourt," Ph.D. dissertation, .2016

[78] A. M. Jasim and S. K. L. Alzurfi, ``A review of modren applications in heavy metals treatment by biochar."

[79] B. Mebarki and R. Gomri, ``Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorfiique à adsorption solaire," Ph.D. dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine ,1 .2017

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

[81] E. A. Keller, البيئية: الجيولوجيا Environmental Geology. العبيكان للنشر, 2014 vol. .7

[82] E. Koller, Génie chimique. Dunod, .2010

[83] E. A. S. Al-Hyali and M. T. H. Al-Neemy, ``Thermodynamic study of the adsorption of some azo dyes on activated carbon," .2017

[84] A. A. Hamdon, K. A. Aweed, and S. A. Al-Dobony, ``Production of activated carbon by chemical treatment and the study of the adsorption of phenol at dffierent conditions," National Journal, vol. ,22 p. ,180 .2006

[85] W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Cebedoc, ,1996 no. BOOK.

[86] I. DJEMAI, ``Elimination des polluants organiques des eaux de surfaces par adsorption," Ph.D. dissertation, Université de Batna ,2 .2021

[87] A. Moussa, ``Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux,'' Ph.D. dissertation, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediè, .2015

[88] M. Abbas, Z. Harrache, and M. Trari, ``Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study,'' Adsorption Science & Technology, vol. ,37 no. ,8-7 pp. ,589--566 .2019

[89] H. Aksas, ``Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels,'' Ph.D. dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, .2013

[90] A. . C. Y. . T. W. . o. AMMOU, Houriya . ARAB, ``Étude expérimentale de l'élimination du polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels,'' Ph.D. dissertation, Université Ahmed DRAIA-Adrar, .2021

[91] F. Al Mardini, ``Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actfi en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles,'' Université de Poitiers (France), .2008

[92] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. Lhadi, and M. Bensitel, ``Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (kinetic and thermodynamic study of the adsorption of red195 and methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium),'' Journal of Materials and Environmental Science, vol. ,5 no. ,6 pp. ,1939--1927 .2014

[93] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, ``Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a

review," Chemical engineering journal, vol. ,157 no. ,3-2 pp. ,296--277 .2010

[94] P. Chen, F. Xie, and T. McNally, ``Understanding the effects of montmorillonite and sepiolite on the properties of solution-cast chitosan and chitosan/silk peptide composite films," Polymer International, vol. ,70 no. ,5 pp. ,535--527 .2021

[95] B. Boulinguiez, P. Le Cloirec, and D. Wolbert, ``Revisiting the determination of langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon," Langmuir, vol. ,24 no. ,13 pp. ,6424--6420 .2008

[96] C. Aharoni and M. Ungarish, ``Kinetics of activated chemisorption. part 2.—theoretical models," Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions :1 Physical Chemistry in Condensed Phases, vol. ,73 pp. ,464--456 .1977

[97] C. Aharoni and D. L. Sparks, ``Kinetics of soil chemical reactions—a theoretical treatment," Rates of soil chemical processes, vol. ,27 pp. --1 ,18 .1991

[98] G. Bayramoğlu, B. Kaya, and M. Y. Arıca, ``Procion brown mx-5br attached and lewis metals ion-immobilized poly (hydroxyethyl methacrylate)/chitosan ipns membranes: Their lysozyme adsorption equilibria and kinetics characterization," Chemical engineering science, vol. ,57 no. ,13 pp. ,2334--2323 .2002

[99] A. A. Al Shammari, تكنولوجي|| النانو علم Science Nanotechnology: Nanotechnology and Nanoscience. Ahmed Amer, ,2022 vol. .1

[100] F. Messemeche, ``Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actfi," Ph.D. dissertation, .2013

[101] S. GUESMIA, ``L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome iii) sur la bentonite," Master's thesis, .2015