



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمزة لخضر الوادي  
كلية التكنولوجيا



مذكرة مقدمة لنيل شهادة:  
ماستر أكاديمي  
ميدان : علوم وتكنولوجيا  
شعبة : هندسة طرائق  
التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم الطالبات:

غدير عمر سمية  
الأسود سارة  
بريش حياة  
ناقص ريان - عشيري عائشة

بعنوان

*Synthesis, Characterization, and application of bio-  
serbent-based Schiff's base for the removal of organic  
pollutant*

تمت مناقشة المذكرة في: 2023 / 06 / 05

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

جامعة الوادي.	رئيسا	د. رجب يوسف
جامعة الوادي.	مناقشا	د. بوغزال عبد السلام
جامعة الوادي.	مؤطرا	د. رغبة عبد الله

2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ

عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ  
وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ  
وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا

كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ }

## السلامة والطمأنينة

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم أقطف ثمرها وأهديها

إلى معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين صلى الله عليه وسلم

إلى من تعجز الكلمات عن إيفائه حقه إلى من كان ذخري ومن علمني دون انتظار . . أبي العزيم .

إلى أملي في الحياة إلى صاحبة القلب الصابر المحنون إلى من أنار لي دعائها حياتي . . أمي الحبيبة

إلى فلذاتنا كبدي وقرعة عيني . . بناتي هبة الرحمان وجنان

إلى من كانوا لي السند في الحياة إخوتي وأخواتي وأبنائهم إلى نروجة أخي حفظها الله

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد إلى كل الأحباب والصدقات

إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد وإلى كل من تمنى لي الخير والنجاح

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم منارة إلى

أساتذتي في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من وسعه قلبي ولم تسعه أسطري وعباراتي

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل مراحبة من المولى

عز وجل أن يجد القبول والنجاح.

غلايين عمن سميت

(وآخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين)

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات الحمد لله ما تر جهد ولا ختم سعى إلا بفضل

وما تخطى العبد من عقبات إلا بتوفيقه بفضل الله أتمت مسيرتي الجامعية

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة . . ونصح الأمة . . إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار . . إلى من علمني العطاء بدون إلتظار . . إلى من أحمل اسمه بكل

إقتحار . . أبي العزيز .

إلى ملاكي في الحياة . . إلى معنى الحب والحنان . . إلى بسملة الحياة وسري فالوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي . . أمي الحبيبة .

إلى من شد الله بهم عضدي . . أخوتي وأخواتي .

إلى كل صديقة مرافقتني في مختلف مراحل الدراسة

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد

إلى كل الأحاب .

إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد وإلى كل من تمنى

لي الخير والنجاح .

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم مناورة إلى

أسانذتي في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من وسعه قلبي ولم تسعه أسطري وعباراتي

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل مراجية من المولى عز وجل أن

يجد القبول والنجاح .

عاشرة عشر

## السلامة

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم أقطف ثمرها وأهديها

إلى معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين صلى الله عليه وسلم

إلى من تعجز الكلمات عن إيفائه حقه إلى من كان ذخري ومن علمني دون انتظار . . أبي العزيز .

إلى أملي في الحياة إلى صاحبة القلب الصابر الحنون إلى من أنار لي دعائها حياتي . . أمي الحبيبة

إلى من كانوا لي السند في الحياة إخوتي وأخواتي

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد إلى كل الأحباب والصدقات

إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد وإلى كل من تمنى لي الخير والنجاح

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم منارة إلى

أساتذتي في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من وسعه قلبي ولم تسعه أسطري وعباراتي

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل مراجعية من المولى

عز وجل أن يجد القبول والنجاح.

الأسود سارة

## رسالة شكر

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم أقطف ثمرها وأهديها

إلى معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين صلى الله عليه وسلم

إلى من تعجز الكلمات عن إيفائه حقه إلى من كان ذخري ومن علمني دون انتظار . . أبي العزيز .

إلى أملي في الحياة إلى صاحبة القلب الصابر المحنون إلى من أنار لي دعائها حياتي . . أمي الحبيبة

إلى من كانوا لي السند في الحياة إخوتي وأخواتي

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد إلى كل الأحباب والصدقات

إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد وإلى كل من تمنى لي الخير والنجاح

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم منارة إلى

أساتذتي في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من وسعه قلبي ولم تسعه أسطري وعباراتي

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل مراجعية من المولى

عز وجل أن يجد القبول والنجاح.

بريش حياة

## السلامة والطمأنينة

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم أقطف ثمرها وأهديها

إلى معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين صلى الله عليه وسلم

إلى من تعجز الكلمات عن إيفائه حقه إلى من كان ذخري ومن علمني دون انتظار . . أبي العزيز .

إلى أملي في الحياة إلى صاحبة القلب الصابر الحنون إلى من أنام لي دعائها حياتي . . أمي الحبيبة .

إلى نروحي العزيز: أهدى هذا البحث تعبيراً مني عن خالص شكري لما قدمه لي طوال فترة دراستي

من دعم معنوي ومادي فكان نعم الزوج والصديق حفظه الله ومرعاه .

إلى من كانوا لي السند في الحياة إخوتي وأخواتي ، إلى ماما نزينب وخالتي سناء حفظهم الله .

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد إلى كل الأحباب والصدقات .

إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد وإلى كل من تمنى لي الخير والنجاح .

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم منارة إلى

أساتذتي في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من وسعه قلبي ولم تسعه أسطري وعباراتي

إليكم جميعاً أهدى هذا العمل مراجعة من المولى عز وجل أن

يجد القبول والنجاح .

ناقص مريان

## شكرنا واحترامنا

يقول صلى الله عليه وسلم: ﴿من لم يشكر الناس لم يشكره الله﴾

أولاً نحمد الله تعالى أن أمدنا بالصحة والجهد لإتمام مذكرتنا التي سعدنا بالعمل عليها فيا ربّي لك الحمد مجلال  
وجهك وعظيم سلطانك .

بداية نتقدم بأسمى معاني الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف الدكتور مرغوة عبد الله

الذي كان لنا خير مرشداً وموجهاً، أحاطنا وأفادنا وكان لنا خير مشرفاً ولذلك نشكره من أعماق قلوبنا  
على ثقته ومجهوداته ومساعدته الثمينة، وكان دائماً متحمساً لأن يوصلنا إلى بر الأمان نسأل الله عز وجل  
أن يجعل ذلك في ميزان حسناته .

كما نتقدم بشكرنا لأعضاء لجنة المناقشة الدكتوران مرحب يوسف رئيساً و بوغزال عبد السلام مناقشا  
على قبولهم مناقشة مذكرتنا المتواضعة .

نتقدم أيضاً بفائق الاحترام والإمتنان إلى من قدّم لنا يد المساعدة كل من الدكتور عطية جمال

وطالب الدكتور بسرني مريع .

وإلى جميع الأساتذة بقسم هندسة الطرائق على إرشاداتهم ونصائحهم لنا

جزاهم الله ألف خير .

## المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى إستغلال وتنمية المورد الطبيعي في معالجة وتنقية المياه الملوثة حيث تم تطوير قاعدة شيف إنطلاقاً من تعديل شيتوزان/طين (Cs/Cly) لتكوين مادة مازة جديدة وقابلة للإسترداد لإزالة صبغة الكونغو الأحمر (CR) في المحاليل المائية. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية بإستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) ونقطة الشحنة الصفرية (pHpzc). تم الإستعانة بتصميم (Behnken-Box Design) لتحقيق تأثير العوامل التي تؤثر على كفاءة إزالة الصبغة. بالإضافة إلى متغيرات عملية الإمتزاز (الكمية المازة، pH المحلول، درجة الحرارة ووقت الإتصال). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أعلى نسبة إزالة صبغة CR (96.731%)، يمكن تحقيقها تحت ظروف الإمتزاز المثلى (الكمية المازة 0.08g، pH المحلول 4، درجة الحرارة 60°C والوقت 20min). تم وصف نتائج الإمتزاز بشكل جيد بواسطة النموذج الحركي من الدرجة الأولى. وإتبع إيزوتارم الإمتزاز نموذج لانغمير بمعامل الارتباط  $R^2=0.88$ . كما بينت دراسة الديناميك الحرارية أنها طاردة للحرارة وعفوية في الطبيعة. تم العثور على قدرة إمتزاز قصوى بلغت 165.2 mg/g. تؤكد نتائج هذا البحث أن (Cs-Benz/Cly) هي مادة مازة متفوقة، قابلة للإسترداد وصديقة للبيئة. يمكن لمخرجات هذا البحث أن تفتح نافذة للتطبيقات المهمة الأخرى الممكنة مثل تثبيت مياه الصرف الحقيقية وإزالة أيونات المعادن الثقيلة.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف، شيتوزان، صبغة CR، الإمتزاز، الملوثات العضوية.

## Abstract

This study aims to utilize and valorize a natural resource in the treatment and purification of contaminated water. A new and recoverable material, modified chitosan/clay (Cs/Cly), was developed for the removal of Congo Red dye (CR) from aqueous solutions. The physical and chemical properties were studied using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and zero point charge (pHpzc) analysis. The Behnken-Box design was used to investigate the factors affecting the dye removal efficiency, as well as the adsorption process variables (adsorbent dosage, solution pH, temperature, and contact time). The obtained results showed that the highest removal percentage of CR dye (96.731%) could be achieved under optimal adsorption conditions (adsorbent dosage of 0.08g, solution pH of 4, temperature of 60°C, and contact time of 20 minutes). The adsorption results were well described by first-order kinetic model, and the adsorption isotherm followed the Langmuir model with a correlation coefficient ( $R^2=0.88$ ). The thermodynamic study indicated that the process was heat-driven and spontaneous in nature. The maximum adsorption capacity was found to be 165.2 mg/g. These findings confirm that Cs-Benz/Cly. is a superior, recoverable, and environmentally friendly adsorbent material. The outcomes of this research can open avenues for other potential important applications such as real wastewater treatment and removal of heavy metal ions.

**Keywords:** Schiff base, chitosan, CR dye, adsorption, organic pollutants.

# المحتويات

iii	الأهداء
iv	الأهداء
v	الأهداء
vi	الأهداء
vii	الأهداء
viii	التشكرات
ix	الملخص
xii	قائمة المحتويات
xiii	قائمة الجداول
xiv	قائمة الاشكال
xvi	قائمة الرموز والاختصارات
1	مقدمة عامة I
1	مقدمة 1-I
4	مشكلة البحث 2-I
5	الهدف من البحث 3-I

6	.....	4-I	تقسيم المذكرة
6	.....	1- 4-I	الفصل الأول
6	.....	2- 4-I	الفصل الثاني
6	.....	3- 4-I	الفصل الثالث
6	.....	4- 4-I	الفصل الرابع
7			<b>II بحث توثيقي</b>
8	.....	1-II	البوليمر الطبيعي
8	.....	1- 1-II	تمهيد
8	.....	2- 1-II	تعريف الكيتين
9	.....	3- 1-II	تعريف الشيتوزان
10	.....	4- 1-II	مصادر الشيتوزان
12	.....	5- 1-II	تحضير الشيتوزان
14	.....	6- 1-II	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان
16	.....	7- 1-II	إيجابيات وسلبيات الشيتوزان
16	.....	8- 1-II	تعديل الشيتوزان
24	.....	9- 1-II	إستخدامات الشيتوزان
25	.....	2-II	الأصبغ
25	.....	1- 2-II	نبذة تاريخية حول الأصبغ
26	.....	2- 2-II	تعريف الأصبغ
26	.....	3- 2-II	مصادر الأصبغ
27	.....	4- 2-II	سمية الأصبغ
28	.....	5- 2-II	تصنيف الأصبغ
31	.....	3-II	الإمتزاز
31	.....	1- 3-II	تعريف الإمتزاز
32	.....	2- 3-II	أنواع الإمتزاز
33	.....	3- 3-II	العوامل المؤثرة على الإمتزاز
34	.....	4- 3-II	تعريف الممتزات
34	.....	5- 3-II	مميزات المادة المازة

35	6- 3-II	انخصائص الفيزيائية للمادة المازة
35	7- 3-II	المتميزات الرئيسية
37	8- 3-II	آلية الإمتزاز
38	9- 3-II	مجالات تطبيق الإمتزاز
38	10- 3-II	إيزوتارم الإمتزاز
40	11- 3-II	نماذج الإمتزاز
42	12- 3-II	حركية الامتزاز
44	13- 3-II	نموذج إنتشار داخل الجسيمات
44	14- 3-II	دراسة الديناميك الحرارية
46	<b>III طرق وأجهزة</b>	
47	1-III	مقدمة
47	2-III	طرق
47	1- 2-III	المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة
48	2- 2-III	تحضير المادة المازة Cs-Benz/Cly
51	3- 2-III	تحضير الصبغة الأم CR
52	4- 2-III	نقطة الشحنة الصفرية pHpzc
52	5- 2-III	تصميم التجربة
55	6- 2-III	دراسة التركيز
56	3-III	الأجهزة
56	1- 3-III	مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء FT-IR
57	2- 3-III	التحليل الطيفي UV-visible
57	3- 3-III	جهاز خلاط لحمام مائي Shaker
58	4- 3-III	حيود الأشعة السينية XRD
59	5- 3-III	المسح المجهر الإلكتروني SEM
60	6- 3-III	التحليل السطحي BET
62	<b>IV نتائج ومناقشة</b>	
63	1-IV	الشحنة السطحية (pHpzc)

64	2-IV تحليل نموذج BBD
66	3-IV التحليل الطيفي FT-IR
67	4-IV حيود الأشعة السينية XRD
67	5-IV المسح المجهر الإلكتروني SEM
67	6-IV التحليل السطحي BET
67	7-IV دراسة الإمتزاز
68	8-IV إيزوترام الإمتزاز
70	9-IV حركية الامتزاز
70	10-IV الديناميك الحرارية للإمتزاز
72	V الخاتمة
	1-V الخاتمة

المصادر

# قائمة الجداول

12	II.1	نسبة الشيتوزان لبعض المصادر . . . . .
30	II.2	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكونغو الأحمر . . . . .
48	III.1	بعض الصيغ الكيميائية والخواص الفيزيائية للمواد والمحاليل الكيميائية المستعملة . . . . .
53	III.2	المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها . . . . .
	III.3	مصفوفة BBD ذات 4 متغيرات تجريبية وبيانات إزالة اللون CR بواسطة CS- (CS- 54 . . . . . Ben/Cly)
65	IV.1	تحليل التباين (ANOVA) لإزالة صبغة CR . . . . .
67	IV.2	جدول إرتباط المطيافية الأشعة تحت الحمراء . . . . .
69	IV.3	عوامل نماذج الإيزوتارم لإمتزاز CR بواسطة Cs-Benz/Cly عند $60^{\circ}C$ . . . . .
70	IV.4	الدراسة الحركية لإمتزاز صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly . . . . .
71	IV.5	الدراسة الديناميكية الحرارية لإمتزاز صبغة CR على Cs-Benz/Cly . . . . .

# قائمة الأشكال

- 9 . . . . . البنية الجزيئية للكيتين II.1
- 10 . . . . . البنية الجزيئية للشيتوزان II.2
- 11 . . . . . بعض مصادر الشيتوزان II.3
- 12 . . . . . أهم خطوات إستخلاص الكيتين والشيتوزان II.4
- 14 . . . . . نزع الأستيل من الكيتين II.5
- 18 . . . . . تخليق قاعدة شيف من الشيتوزان والألدهيد عن طريق التعديل الكيميائي II.6
- 18 . . . . . تخليق قاعدة شيف من الشيتوزان والكيتون عن طريق التعديل الكيميائي II.7
- 19 . . . . . تشكيل قاعدة شيف من تشابك غلوتارلدهيد مع الشيتوزان II.8
- 19 . . . . . تخليق قاعدة شيف من تفاعل مجموعة الشيتوزان  $NH_2-2$  مع الألدهيدات العطرية II.9
- 20 . . . . . مخطط تجميعي لقواعد الشيتوزان شيف (1) II.10
- 20 . . . . . مخطط تجميعي لقواعد الشيتوزان شيف (2) II.11
- 21 . . . . . تحضير قاعدة شيف (الشيتوزان-3،2-ثنائي هيدروكسي-بنزالدهيد) II.12
- 22 . . . . . مسار تخليقي لقواعد شيف المزدوجة من الشيتوزان II.13
- 23 . . . . . خطوات توليف  $Cs-Bz/ZnO/Fe_3O_4$  II.14
- 23 . . . . . توليف Chito-TG. II.15
- 29 . . . . . التركيب الكيميائي لصبغة مباشرة (الكونغو الأحمر). II.16
- 31 . . . . . مسحوق الكونغو الأحمر. II.17
- 32 . . . . . الإمتزاز الفيزيائي II.18
- 33 . . . . . الإمتزاز الكيميائي II.19
- 35 . . . . . صورة للطين II.20
- 37 . . . . . صورة للكربون النشط II.21

- 40 . . . . . II.22 صورة تعبر على المنحنيات الأربعة لإيزوتارم الإمتزاز .
- 50 . . . . . III.2 خرز Cs/Cly .
- 50 . . . . . III.1 هلام Cs/Cly .
- 50 . . . . . III.4 خرز Cs-Benz/Cly .
- 50 . . . . . III.3 تكثيف Cs/Cly مع Benz .
- 51 . . . . . III.5 خطوات تحضير Cs-Benz/Cly .
- 56 . . . . . III.6 جهاز الأشعة تحت الحمراء .
- 57 . . . . . III.7 جهاز الأشعة المرئية .
- 58 . . . . . III.8 جهاز خلاط لحمام مائي .
- 59 . . . . . III.9 جهاز الأشعة السينية .
- 60 . . . . . III.10 جهاز المسح المجهر الإلكتروني .
- 61 . . . . . III.11 جهاز التحليل السطحي .
- 64 . . . . . IV.1 Cs-Benz/Cly ل pHzc
- 66 . . . . . IV.2 أطياف FT-IR ل Cs-Benz/Cly (a) ، Cs-Benz/Cly+CR (b) .
- IV.3 تأثير تراكيز صبغة الأولية CR مقابل وقت الإتصال على قدرة الإمتزاز ل Cs-Benz/Cly الظروف التجريبية (الكمية المازة 0.08g ، pH المحلول 4 ،  $T =$  ،
- 68 . . . . . IV.4 إيزوتارم الإمتزاز لصبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly . الظروف التجريبية (الكمية المازة 0.08g ، pH المحلول 4 ،  $T = 60^{\circ}C$  ، سرعة الإهتزاز 100rpm ،  $V = 100ml$  ) .
- 69 . . . . . IV.5 معادلة Hoff Van't لإمتزاز صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly . الظروف التجريبية (الكمية المازة 0.08g ، pH المحلول 4 ،  $T = 60^{\circ}C$  ، سرعة الإهتزاز 100rpm ،  $V = 100ml$  ) .
- 71 . . . . . (  $V = 100ml$  ،

## قائمة الرموز و الاختصارات

رقائق الشيتوزان	Cs -
البنزوين	Benz -
الطين	Cly -
صبغة الكونغو الأحمر	CR -
مجموعة أمين	NH <sub>2</sub> -
مجموعة هيدروكسيل	OH -
وقت الإتصال (min)	t -
حجم المحلول (ml)	V -
ثابت الغاز المثالي (KJ/mol.K)	R -
كمية الممتزات عند التوازن (mg/g)	q <sub>e</sub> -
ثابت لانغمير (l/mg)	K <sub>L</sub> -
ثابت فراندليش (l/mg)	K <sub>F</sub> -
ثابت معدل الإمتزاز من الدرجة الأولى الزائفة (min <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> -
ثابت معدل الإمتزاز من الدرجة الثانية الزائفة (g/mg.min)	k <sub>2</sub> -
ثابت تمكين (mg/l)	A <sub>T</sub> -
التركيز الأولي للإمتزاز عند التوازن (mg/l)	C <sub>0</sub> -
تركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)	C <sub>e</sub> -
درجة الحرارة (°C)	T -
ثابت الغاز المثالي (8.314KJ.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	R -
التغيير في الطاقة الحرة (KJ/mol)	ΔG° -
التغيير في الأنتروبي (KJ.min <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	ΔS° -
التغيير في الأنطالبي (KJ/mol)	ΔH° -
إمتزاز المحلول المتحصل عليه عند الإمتزاز	A -
الإمتزاز الإبتدائي لصبغة CR	A <sub>0</sub> -
ثوابت مميزة لنظام المازات/الممتزات (mg/g)	b <sub>T</sub> و a -
درجة الحموضة للمحلول	pH -

نقطة الشحنة السطحية الصفرية	pHpzc -
التحليل السطحي	BET -
حيود الأشعة السينية	XRD -
مسح المجهر الإلكتروني	SEM -
مطيافية فورية لتحويل الأشعة تحت الحمراء	FTIR -
Box-Behnken Design	BBD -
التحليل الطيفي	UV-visible -
خلاط لمام مائي	SHAKER -

I

مقدمة عامة

## 1-I مقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم: (وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ) سورة الأنبياء "الآية 30". الماء هو عنصر بالغ الأهمية لحياة كل من الإنسان والكائنات الحية [1] ويلعب دورا رئيسيا في التنمية المستدامة للتحضر، التصنيع و الأنشطة الزراعية، ومع ذلك فإن 15% من سكان العالم يفتقرون إلى الحصول على مياه الشرب الآمنة والنظيفة وهذا راجع إلى تهور جهات غير مسؤولة برمي النفايات السائلة الملوثة في المسطحات المائية [2]، أصبحت هذه الظاهرة مصدر قلق كبير ومشكلة عالمية تهدد البيئة والبشرية خاصة بالنسبة للدول النامية وكانت سببا في وفاة الملايين سنويا، ومن بين هذه الملوثات الأصباغ، النفايات القابلة للتحلل، الرواسب، المواد الكيميائية السامة والخطرة [3]، النترات، الفلوريد والفوسفات. جذبت الأصباغ إنتباه علماء البيئة باعتبارها من أكثر الملوثات العضوية ضرراً، لا يؤثر تصريفها على صحة الإنسان فحسب بل يؤثر أيضا على الكائنات الحية والبيئة [4].

منذ فترة طويلة تستخدم الأصباغ في أنواع عديدة من الصناعة مثل المنسوجات، الورق، مستحضرات التجميل، الطباعة، تجهيز الأغذية ودباغة الجلود [5]، وبشكل عام فالأصباغ المستخدمة في صناعة النسيج هي الأصباغ المشتتة، الأساسية، الحمضية، المباشرة، التفاعلية، الأزو وغيرها [6]. يتم تصريف النفايات السائلة الصناعية بتفريغ كميات من أصباغ النسيج كل عام في جميع أنحاء العالم [7]، إن إطلاقها في الغلاف المائي يحمل مصدرا كبيرا لتلوث الطبيعة، ومع ذلك منعت ضوء الشمس من إختراق سطح الماء وتقليل نشاط التمثيل الضوئي [8]. بخلاف ذلك قد يتسبب أيضا في أضرار جسيمة للإنسان وبالتالي فن الضروري التخلص من المركبات الخطيرة التي تحتويها الأصباغ من النفايات السائلة قبل أن يتم تصريفها في البيئة، لذلك أصبحت معالجة مياه الصرف الصحي لإزالة هذه الملوثات واستعادتها عملا حيويا [9].

تم تطبيق طرق علاجية مختلفة لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي، في الآونة الأخيرة تم تطوير العديد من المعالجات المختصة لمياه الصرف الصحي كالترسيب الكيميائي، التبادل الأيوني، الترشيح الغشائي، التحفيز الضوئي والتناضح العكسي وغيرها من المعالجات [10]. رغم ذلك فإن طرق المعالجة هذه إما لها تكاليف تشغيل عالية أو كفاءة منخفضة تحد من فعالية العملية [11]، فإن الإمتزاز الأفضل بكثير ومن أهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة. وقد إتجه العديد من الباحثين حديثا لهذا الغرض مقارنة بطرق العلاج الأخرى فضلا عن تكلفته الإقتصادية الأقل [12]، ومن بين مميزاته أنه سريع ومرجح وغير قابل للملوثات السامة.

الإمتزاز هو الطريقة الأكثر مثالية لإزالة أنواع مختلفة من الملوثات كإزالة المعادن العضوية وغير

العضوية والثقيلة من مياه الصرف الصحي. تعد سهولة التشغيل وكفاءة الإزالة عالية لأنواع مختلفة من النفايات السائلة وتوفير مجموعة متنوعة من المميزات الرخيصة من بين الخصائص التي يمتلكها الإمتزاز مما يجعلها أحسن طريقة علاج [13]. يعد الطين من أقدم المميزات وأفضلها، إذ تم تشكيله بطريقتين أساسيتين للتعديل هما الفيزيائي والكيميائي. أظهرت الدراسات السابقة نتائج هائلة على أن الطين مادة جيدة لإزالة الأصباغ المختلفة، ونظرا لإرتفاع تكلفتها فإنها تقيد الأبحاث إستخدامه كمادة مازة، في السنوات الأخيرة تم توجيه إهتمام كبير لإستخدام مواد بديلة متجددة وفعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة [14] مثل المواد القائمة على السكاريد. تمثل هذه المواد فئة رئيسية من البوليمرات الحيوية الطبيعية، تتضمن بشكل أساسي الأغاروز، ألبينات، كراجينان، دكستران والشيتوزان [15].

الشيتوزان من أكثر السكريات وفرة المتواجدة في الهيكل الخارجي للكائنات البحرية مثل القريدس وسرطان البحر. وهو عبارة عن بوليمر حيوي منخفض التكلفة له خصائص كيميائية مثل عديد السكاريد غير السام، غير المتجانس، الخطي، الكاتيوني والقابل للتحلل البيولوجي ذات الوزن الجزيئي العالي [16]، كما أنه غير قابل للذوبان في الماء، المحاليل القلوية والمذيبات العضوية بسبب الروابط الهيدروجينية بين جزيئاته إلا أنه قابل للذوبان في المحاليل الحمضية بسبب بروتون مجموعات الأمين [17]، أثبتت الدراسات السابقة أن الشيتوزان لديه قابلية عالية لإمتزاز الأصباغ الأنيونية والمعادن الثقيلة بسبب عدة مجموعات وظيفية التي تمتلكها هذه المادة مثل مجموعات الأمينو والهيدروكسيل [18]. ومع ذلك تم العثور على الجوانب السلبية مثل المقاومة الحرارية المنخفضة، مساحة السطح المنخفضة، القوة المنخفضة والقابلة للذوبان في المحاليل الحمضية لتكون من بين الخصائص التي تحد من الإمتزاز [19].

لذلك يعد تعديل الشيتوزان أحد أكثر الطرق نفاذية للتغلب على الحد من مادة البوليمر الحيوي. يمكن تعزيز الخواص الميكانيكية وقدرة الإمتزاز إما عن طريق التعديل الكيميائي أو الفيزيائي. يستخدم التعديل الفيزيائي في عدة أشكال مثل المسحوق، الرقائق والهلام التي تشمل الخرز، الغشاء والفيلم [20]. تعد رقائق الشيتوزان المعدلة إلى حبيبات ضرورية لتحسين قدرة الإمتزاز من خلال تعزيز المسامية ومساحة السطح. كما يسمح بتوسيع شبكة البوليمر مما يعزز إنتشار الجزيئات كبيرة الحجم ويقلل من الحالة البلورية للبوليمر [21]. علاوة على ذلك فإنه يوسع الشيتوزان وبالتالي تزيد سلاسل بوليمر من الوصول إلى مواقع الإمتزاز الداخلية ويعزز آلية الإنتشار. ومن جهة أخرى التعديل الكيميائي يمكنه إستخدام عامل مترابط مثل غلوتارلدheid [22]، أدهيد عطري [23]. يمكن أن تحسن خصائص الإمتزاز والقوة الميكانيكية والكيميائية بإستقرار الشيتوزان في الوسط الحمضي ويمنع البوليمر من الإنتفاخ [24][25]. يقل عدد المجموعات الأمينية الحرة أو الهيدروكسيل على العمود الفقري للشيتوزان إستنادا إلى عامل التشابك المستخدم والتركيبي الكيميائي الذي يمتلكونه. ويقلل أيضا الوصول إلى المواقع الداخلية وسيؤدي إلى فقدان مرونة سلاسل البوليمر [26]. تمثل الإستراتيجية الأكثر شيوعا لتحسين الخصائص

الميكانيكية والإمتزازية للشيتوزان هي مزجها مع مواد تركيبية أخرى أو مواد طبيعية من أجل تحضير مواد مركبة من الشيتوزان.

جذبت المركبات العضوية وغير العضوية الكثير من الإهتمام مؤخرا في العديد من مجالات البحث مثل التحفيز الضوئي [27]، الحفز [28]، تكنولوجيا الفصل [29]، تخزين الطاقة [30] وتوصيل الأدوية [31]. لأن هذه الأنواع من المواد تمتلك خصائص مجتمعة أو مضافة فائقة. حيث أن المركبات العضوية تشتهر بجزئيات بسيطة، مرونة عالية، انخفاض تكلفتها نسبيا، سهولة التشغيل، قابلية المعالجة والتحكم في التوليف. بما أن المركبات غير العضوية تمتاز بالصلابة الهيكلية وإستقرارها. كما أنها تمتاز بالخصائص البصرية، المغناطيسية، الإلكترونية والنقل الممتازة [32].

## 2-I مشكلة البحث

يعد تلوث المياه الناجم عن زيادة الصناعة أحد أكثر التحديات التي تواجه البشرية اليوم إثارة للقلق. أدت غالبية الأصباغ التي تم إطلاقها دون معالجة في المسطحات المائية نتيجة التطور إلى تلوث المياه. نظرا لأنه ينتج نفايات سائلة معالجة عالية الجودة [10]، فقد ثبت أن الإمتزاز وسيلة فعالة لإزالة الألوان من النفايات السائلة. نظرا لتوافرها على نطاق واسع، وقابليتها للتحلل البيولوجي، والقدرة على تحمل التكاليف، مثل الشيتوزان، فقد حظيت نفايات المواد الحيوية التي تحدث بشكل طبيعي لإزالة الألوان بالكثير من الإهتمام مؤخرا [11].

بالإضافة إلى إرتفاع نسبة التبلور والكره للماء، يتميز الشيتوزان الخام بخصائص ميكانيكية منخفضة بما في ذلك الإنكماش، التشوه بعد التجفيف وقابلية الإنضغاط عند ضغط العمل العالي كذلك قابلية الذوبان في العديد من الأحماض العضوية أو المعدنية. نظرا لمساحة السطح المحدودة ونقص المسام في الشيتوزان الخام، لا يمكن لجزئيات الصبغة الإرتباط بسهولة ببنية السطح. وبالتالي، قد تنخفض سعة ومعدل الإمتزاز نتيجة صعوبة الوصول إلى مواقع الإمتزاز الداخلية [22].

علاوة على ذلك تعاني قاعدة شيف من مشاكل في التخلص من المادة الممتزة، مما يجعلها غير قابلة للتطبيق في التطبيقات واسعة النطاق إما لوضع الدفعات [33] أو الأعمدة. لذلك من الضروري أن تكون قادرا على ترتيب قاعدة شيف في تكوين صالح للإستخدام، مثل الخرزات ذات الحجم والشكل العاديين، من أجل الإستفادة من كفاءة الإمتزاز [22].

### 3-I الهدف من البحث

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مادة مركبة عضوية يمكنها إزالة الصبغة الأنيونية من الوسط المائي بكفاءة. وبالتالي فإن الأهداف الرئيسية لهذا العمل هي:

- \* استخدام طريقة الخلط المباشر، تم تشتيت 25% من الطين في مصفوفة الشيتوزان لتحضير وتوصيف حرز مركب هجين من الشيتوزان/الطين. تبع ذلك تفاعل مكثف مع البنزوين تم استخدامه كعامل ربط متقاطع، من أجل إنشاء مادة مازة جديدة تعتمد على قاعدة شيف.
- \* مقارنة سلوك الإمتزاز لمشتق الشيتوزان المتشابك (الشيتوزان-البنزوين/الطين) والشيتوزان/الطين الخام والغير معدل، لإمتزاز رد فعل الكونغو الأحمر من محلول مائي.
- \* تحديد أفضل شروط الإمتزاز المثلى (الكمية المازة، pH المحلول، درجة الحرارة ووقت الإتصال).
- \* لتوصيف المادة المازة تم استخدام مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، الفحص المجهرى الإلكتروني (SEM)، وتقنيات التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (XRD).

## 4-I تقسيم المذكرة

قسمت المذكرة إلى أربعة فصول تضمنت العناوين التالية:

### 1- 4-I الفصل الأول

مقدمة عامة تشير إلى محتوى البحث، مشكلة البحث، التعرف على أهمية البحث وأختم بتقسيم المذكرة.

### 2- 4-I الفصل الثاني

تضمن دراسة نظرية حول الشيزان، الأصباغ وإكمال بنظرة عامة على الإمتزاز.

### 3- 4-I الفصل الثالث

ينقسم إلى قسمين: يخضع القسم الأول إلى طرق تحضير المادة المازة والممتزة. بينما تطرقنا في القسم الثاني إلى شرح الأجهزة المستعملة بإيجاز.

### 4- 4-I الفصل الرابع

في هذا الفصل تم عرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

II

## بحث توثيقي

## 1-II البوليمر الطبيعي

### 1-1-II تمهيد

قبل أن ندخل في تفاصيل كيمياء البوليمرات، من المناسب أن نحدد بعض المعالم البارزة في التطور التاريخي لما نعرفه الآن بالبوليمرات، فمذ بداية الزمن كانت تشكل اللبنة الأساسية للحياة ولجميع الكائنات الحية [34]. كما أنها فعالة للغاية، متوافقة حيويًا وقابلة للتحلل. نظرًا لأنها متجددة ونشطة بيولوجيًا، فإن البوليمرات الحيوية مطلوبة للغاية لمجموعة واسعة من التطبيقات الصناعية. قابلية تكيف البوليمرات الحيوية الطبيعية ومدى مرونتها وملاءمتها للتعدلات الكيميائية بسبب زيادة المعرفة العامة بسلامتها وقابليتها للتحلل البيولوجي نما الطلب عليها. لقد أنتجوا مشتقات ذات إستخدامات متنوعة. السليلوز، النشاء، الكيتين والشيتوزان ليست سوى أمثلة قليلة عليها. تم إكتشافها لمجموعة متنوعة من التطبيقات الصناعية. معظم السكريات الطبيعية إما محايدة أو حمضية بطبيعتها. يعتبر الكيتين والشيتوزان مثالين ممتازين للسكريات الضرورية [35].

الكيتين والشيتوزان هما بوليمران موجودان بشكل طبيعي يؤديان دورًا وقائيًا مهمًا في مجموعة متنوعة من الكائنات الحية [17]. يعد الكيتين أحد أكثر البوليمرات الحيوية الطبيعية شيوعًا في الأرض. يتواجد في الهيكل الخارجي للقشريات وكذلك غضاريف الرخويات، قشرة الحشرات، وجدران خلايا الكائنات الحية الدقيقة. وبنزع الأستيل منه يتم إنتاج الشيتوزان. الشيتوزان عبارة عن عديد السكاريد النيتروجيني. يمكن القول إنه مادة واعدة بسبب خصائصه الفيزيائية كالتركيب الجزيئي، التوافق الحيوي، التحلل البيولوجي، عدم السمية، التكلفة المنخفضة. وإستخدامه في عدة مجالات منها مستحضرات التجميل، الطب، الأغشية، صناعة الأغذية. بالإضافة إلى ذلك لديه القدرة على الإمتزاز [18].

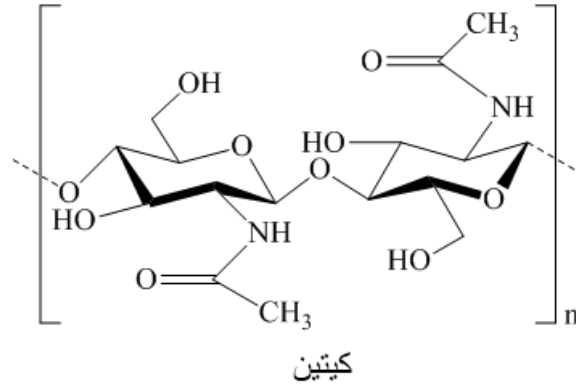
### 2-1-II تعريف الكيتين

هو بوليمر حيوي الأكثر وفرة على الأرض بعد السليلوز، كذلك هو مركب عديد السكاريد [35]، يتكون من إرتباط وحدات متشابهة من N - acetyl و D-glucosamine مع بعضها بواسطة روابط تساهمية  $\beta(1 \rightarrow 4)$ . يحتوي الكيتين على خاصية البلورات حيث تنظم السلاسل الرئيسة نفسها في رابطة هيدروجينية قوية بين الجزيئات [36].

بسبب هذا الإرتباط المحدد يعرف الكيتين بهيكل قوي للغاية يدخل في تكوين قشرة الهياكل الخارجية للمفصليات (القشريات، الحشرات والفطريات) وكذلك في الهيكل الداخلي لرؤسيات الأرجل

(الروبيان، الكركند، الحبار) [36].

ومع ذلك فإن هذا البوليمر غير قابل للذوبان بسهولة في المذيبات المعتادة، مما يستلزم تغييرات كيميائية من أجل استخدامه أكثر التعديلات شيوعاً، والمشتق المحض هو الشيتوزان [37].

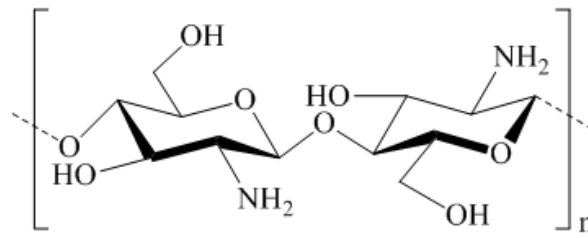


شكل II.1: البنية الجزيئية للكيتين

### 3- 1-II تعريف الشيتوزان

الشيتوزان بوليمر حيوي عديد السكاريد مشتق من الكيتين، وهو عبارة عن ألياف مثل السيليلوز، علاوة عن ذلك فهو بوليمر خطي مشترك من وحدات N-acetyl-D-glucosamine، مرتبطة بواسطة السندات  $\beta(1 \rightarrow 4)$  [37]، أما الوحدات الفرعية الداخلة في تركيبه هي  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -2-amino-2-deoxy-D-glucose، وصيغته الجزيئية  $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ، ويتم إنتاجه بشكل أساسي بواسطة نزع الأسيتيل من الكيتين [38].

الشيتوزان مركب غير سام ذو وزن جزيئي عالي يتراوح بين  $KD(10-1.2)$  [39] كما يمتلك شحنة موجبة في المحاليل الحمضية لإحتوائها على مجموعة أمين حرة توفر له قابلية عالية للإرتباط الكيميائي مع الشحنات السالبة في الدهون، الزيوت، الأيونات المعدنية السالبة وغيرها من الجزيئات الكبيرة [20]. يمتاز الشيتوزان بذوبانية عالية في المحاليل الحمضية العضوية المخففة إلا أنه غير قابل للذوبان في الماء والمحاليل القاعدية  $pH > 6.5$  [17].



شيتوزان

شكل II.2: البنية الجزيئية للشيتوزان

## II-1-4 مصادر الشيتوزان

الشيتوزان مادة لا تتوفر بكثرة في الطبيعة، إنه نادر ويوجد فقط في جدران الخلايا لفئة معينة من القشريات، الفطريات، الرخويات وفي بعض الحشرات. لذلك لا يوجد مصدر أساسي للشيتوزان القابل للإستغلال حيث يتم الحصول عليه من نزع الأستيل من الكيتين، وتختلف نسبة وجوده من كائن إلى آخره.

### II-1-4-1 القشريات

تعتبر نفايات الجمبري وسرطان البحر المصادر الرئيسية للإنتاج الصناعي لـ الشيتوزان، وهو أحد مكونات الهيكل الخارجي للقشريات وبشكل أكثر تحديداً الهياكل الخارجية لبعض الكائنات البحرية [40]، كما تم إعداده من السلطعون [41] والجمبري [38]، بإختصار الشيتوزان الذي يتم الحصول عليه من نفايات المأكولات البحرية (القشريات) جذاب للغاية. حيث أن هذه المصادر متاحة، متجددة وليس لها تكلفة، ومع ذلك فهو شكل بديل للإدارة المناسبة للنفايات الصلبة في صناعات المأكولات البحرية.

### II-1-4-2 الفطريات

يمكن أيضاً تحضير الشيتوزان من الفطريات (الشيتوزان الفطري)، ومكون مميز للمجموعات التصنيفية رشاشيات النيجر (الفطر الأسود) [38]، ويمكن تحضيره من نفايات الفطريات الفطرية كمنتج مساعد أثناء تخمير حامض الستريك وتوصلوا إلى أن الإستخراج المشترك له من نفايات الفطريات الفطرية الناتجة عن إنتاج حامض الستريك هو بديل أكثر صداقة للبيئة عن الشيتوزان مشتق من نفايات القواقع البحرية. كما يبرر الإنتاج العالمي الكبير للفطر تطور الشيتوزان الفطري والمحتوى العالي

من الأستيل في جدران الخلايا الفطرية [42].

### 3. 4- 1-II الرخويات

الرخويات هي مصدر آخر للشيتوزان في نطاق المختبر، لهذا الهدف تم إستخدام أنواع أخرى بما في ذلك عظام الحبار [43]، المحار [44] وتم إنتاجه من بلح البحر [45] بشكل عام يعد إستخدام الرخويات لتصنيعه أمرا مقبولا.

### 4. 4- 1-II الحشرات

تعتبر الحشرات مصدرا بديلا للشيتوزان، نذكر منها خنفساء البطاطس كولورادو (البالغة واليرقات)، نحل العسل [46]، العنكبوت، أجنحة الصراصير، كما تم إستخراجه من المصادر المحلية المختلفة منها الجراد الصحراوي [38]، يعتمد إستخدام الحشرات للحصول عليه لتنوعها البيولوجي.



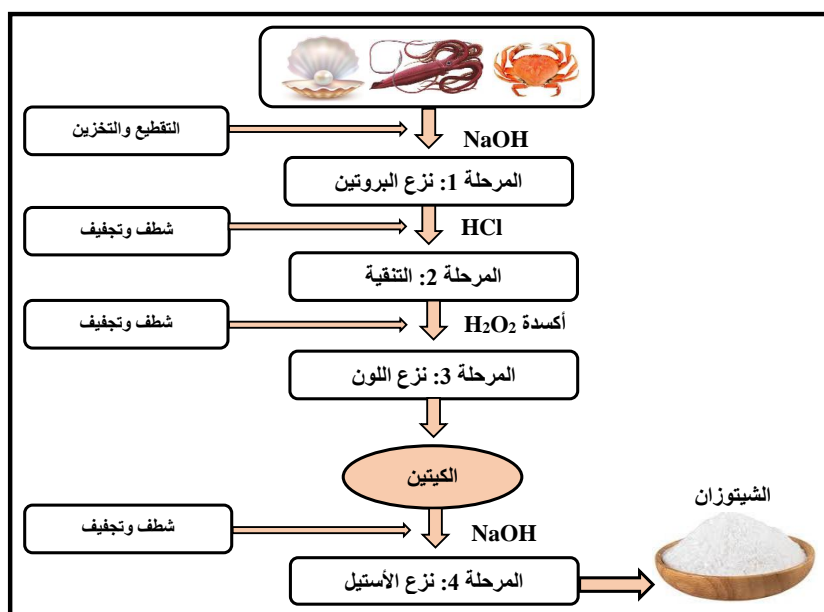
شكل II.3: بعض مصادر الشيتوزان

جدول II.1: نسبة الشيتوزان لبعض المصادر

الفئة	المصدر	نسبة الشيتوزان %	الكتلة الجزيئية KDa
القشريات	السلطعون	93.3 - 83.3	526 - 483
	الجمبري	88	353
الفطريات	رشاشيات النيجر	83.64	70.002 - 0.104
	نفايات الفطريات الفطرية	86 - 78	375 - 310
الرخويات	عظام الحبار	85.55	322.04
	المحار	95 - 80	300 - 100
	بلح البحر	57.43	-
الحشرات	الخنافس كولورادو البالغة	72	3
	الخنافس كولورادو اليرقات	67	3
	نحل العسل	30 - 20	250 - 200

## 5- 1-II تحضير الشيتوزان

يتم تحضير الشيتوزان من الهياكل الخارجية للقشريات من خلال عمليات كيميائية مختلفة تشمل نزع البروتين، التنقية، نزع اللون ونزع الأستيل. يمكن تلخيص هذه الخطوات في المخطط (4):



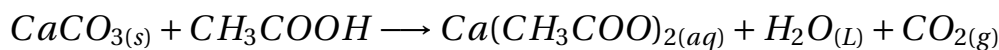
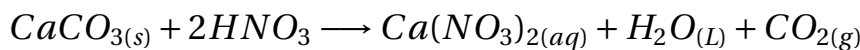
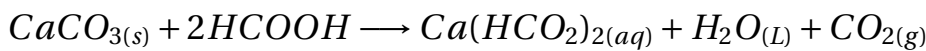
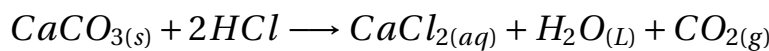
شكل II.4: أهم خطوات إستخلاص الكيتين والشيتوزان

## 1-II- 1.5- نزع البروتين

يتم إستخلاص البروتينات المرتبطة بالكيتين بواسطة محاليل قلوية مخففة مثل  $NaOH$  و  $KOH$  [47]. غالباً ما يستخدم محلول هيدروكسيد الصوديوم لإذابة البروتين، بالإضافة إلى نزع المعادن، تعتمد كفاءة نزع البروتين على تركيز القلويات ونسبة المواد الصلبة إلى المذيبات، درجة حرارة ووقت المعالجة [46] يجب الحفاظ على الوسط عند  $PH=7$  [48].

## 1-II- 2.5- التنقية

يتم إجراء عملية التنقية عن طريق إزالة المواد الغير قابلة للذوبان عن طريق الترشيح، ويتم فيها التخلص من المعادن خاصة كربونات الكالسيوم. يعالج بشكل عام بـ  $HCl$  ،  $HNO_3$  ،  $H_2SO_4$  ،  $CH_3COOH$  ،  $HCOOH$  . ومع ذلك الحمض الأكثر إستخداماً هو حمض الهيدروكلوريك ( $HCl$ ) في درجة حرارة الغرفة [36]، ويمكن إضافة مرحلة علاج أخرى بالإيثانول لإزالة المركبات الدهنية [48]. عمليات التفاعل مبينة كالتالي :



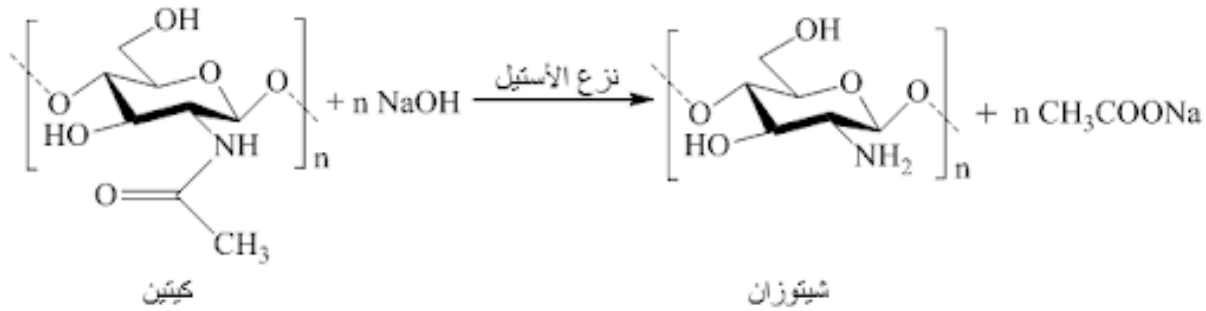
## 1-II- 3.5- نزع اللون (التبييض)

في نهاية المرحلتين نزع البروتين والتنقية، قد يضل في الناتج لون القشريات بسبب الأصباغ المتبقية. فيتم نزع هذه الأصباغ بواسطة عوامل مؤكسدة منها  $KMnO_4$  ،  $NaOCl$  ،  $H_2O_2$  [46].

## 1-II- 4.5- نزع الأستيل

نزع الأستيل هو التحلل المائي لمجموعات الأستيل من الكيتين. يتم إدخال المنتج في مفاعل يحتوي على محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز قوي ودرجة حرارة مرتفعة خلال فترة زمنية

مظبوطة [47]. ثم يتم ترشيح العينة التي تم الحصول عليها وتجفيفها في فرن الهواء الساخن لمدة معينة وهو المنتج النهائي (الشيتوزان).



شكل II.5: نزع الأستيل من الكيتين

## II-1-6 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان

### II-1-6-1 درجة نزع الأستيل (DD)

إنها النسبة المولية لإزالة مجموعات الأستيل (N-acétyle). تتأثر جميع الخصائص الفيزيائية والكيميائية بدرجة نزع الأستيل [49]، هذا المعامل مهما للغاية لأنه يؤثر على خصائص وسلوك السلاسل الجزيئية للبوليميرات في المحلول مثل: قابلية الذوبان والمرونة. توجد عدة طرق لمعرفة قيمة على (DD) العينات الصلبة منها: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الرنين المغناطيسي النووي الصلب هو التحليل الأولي. أو على العينات في المحلول بواسطة: مقايسة الأشعة فوق البنفسجية الرنين المغناطيسي النووي ذو الحالة السائلة [48].

### II-1-6-2 الكثافة المولية

تعتبر الكثافة المولية من أهم العوامل التي تؤثر على أداء البوليمر. الكروموتوغرافيا ومقياس اللزوجة هما طريقتان تستخدمان لتقدير الوزن الجزيئي للشيتوزان، أسرع وأسهل تقنية قياس هي مقياس اللزوجة [48]. يؤثر كل من المصدر، المواد الخام وطريقة تأثيره على وزنه الجزيئي. يمكن أن تسبب درجات الحرارة، الأكسجين المذاب والظروف البيئية القاسية في تحلل الشيتوزان. مما يؤدي هذه العوامل إلى إنخفاض الوزن الجزيئي [36].

## 1-II- 6- 3. اللزوجة

تعتمد لزوجة الشيتوزان على درجة نزع الأسيتيل (DD) لهذا البوليمر. تكون المجموعات الأمينية أكثر حرية. كلما تم نزع الأسيتيل منه زادت قابلية ذوبانه وتكون اللزوجة أعلى [48]. تعتمد أيضا على:

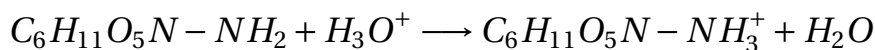
- تركيز البوليمر (تزداد اللزوجة مع التركيز).
- درجة الحرارة (تنخفض اللزوجة عندما ترتفع درجة الحرارة).
- الوزن الجزيئي (تزداد اللزوجة مع زيادة الوزن الجزيئي).
- درجة الحموضة pH (كلما إنخفضت زادت اللزوجة) [49].

## 1-II- 6- 4. المرونة

إحدى السمات الشائعة للسكريات المتعددة هي تقييد مرونة سلسلة الجزيئات الكبيرة الناتجة عن العائق الفراغي الذي تفرضه الروابط الجليكوسيدية [50]. علاوة على ذلك، فإن ظهور التفاعلات الكهروستاتيكية البغيضة قد يجعل السكريات الأيونية أكثر صلابة. كثيراً ما يُنظر إلى الشيتوزان على أنه بوليمر مشترك كاتيوني، خطي ومرن مع DD، ثقل المرونة. علاوة على ذلك، فإن سلاسل الشيتوزان التي تحتوي على DD تساوي 85% تكون مرنة فقط لقيم  $pH > 3$  [48].

## 1-II- 6- 5. الذوبانية

الشيتوزان غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية، ولكنه قابل للذوبان في محاليل الأحماض المخففة بفضل بروتون هذه الوظائف الأمينية وفقاً للتوازن التالي [48]:



## 1-II- 6- 6. التبلور

الشيتوزان عبارة عن بوليمر شبه بلوري عندما يكون صلباً. تبلور في شبكة لتقويم العظام مصنوعة من سلسلتين شيتوزان مائين غير متوازيين (الأول "DD منخفض على شكل ملح" أكثر اضطراباً من الثاني "DD مرتفع على شكل أمين حر"). بشكل عام درجة التبلور في الشيتوزان تعتمد على DD [37].

## 7- 1-II إيجابيات وسلبيات الشيتوزان

### 1. 7- 1-II إيجابيات الشيتوزان

- غير قابل للذوبان في الماء والمحاليل القلوية والمذيبات العضوية، نشطا بيولوجيا، متوافق حيويا [17].
- لديه قابلية عالية لإمتزاز الأصباغ التفاعلية والمعادن الثقيلة [18].
- قابل للتحلل البيولوجي.
- وزن جزيئي عالي.
- غير متجانس
- غير سام
- كاتيوني.
- خطي [16].

### 2. 7- 1-II سلبيات الشيتوزان

- قابل للذوبان في المحاليل الحمضية [17].
- المقاومة الحرارية المنخفضة.
- مساحة السطح المنخفضة
- مقاومة وانتقالية منخفضة
- القوة المنخفضة [19].

## 8- 1-II تعديل الشيتوزان

نظرا لعدد من العيوب مثل الخواص الميكانيكية الغير كافية وإستقرار الحمض الضعيف، قابلية الذوبان الضعيفة في المحاليل الحمضية، المسامية المحدودة، المقاومة الحرارية المنخفضة وإخفاض مساحة السطح. فإن الشيتوزان النقي ليس مناسبا وغير مرغوب فيه [22]. ومن أجل التغلب على عيوبه يعد التعديل طريقة فعالة لإنتاج منتج بالخصائص المطلوبة من حيث التعديل، فهو يتفوق على السكريات الأخرى بسبب مجموعاته الوظيفية التفاعلية التي تشمل مجموعات الأمينو والهيدروكسيل [51]. لزيادة قدرة الإمتزاز وتحسين تقاربها لإزالة الصبغة، فإن المكون الأساسي هو تعديله عن طريق إدخال الخصائص المناسبة إلى خواصه الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية. بإستخدامه تم تغيير مجموعة متنوعة

من التقنيات لها لتعديله إما فيزيائياً أو كيميائياً.

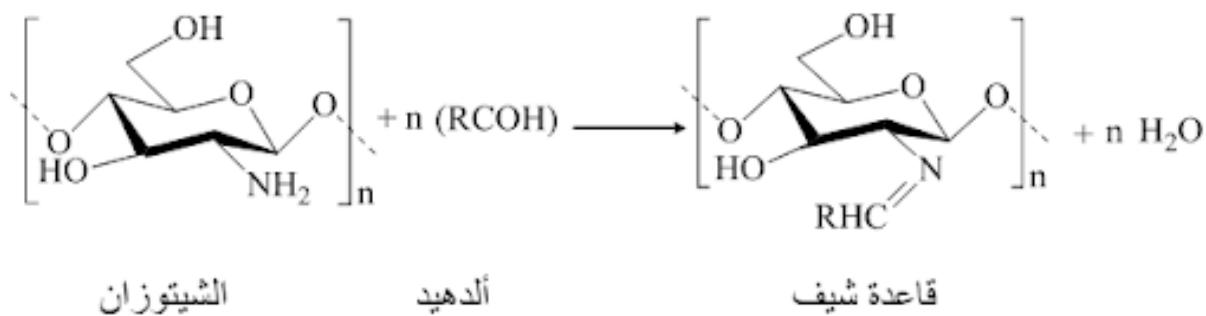
## 1-II- 1. 8- التعديل الفيزيائي

سيتأثر إختيار الشيتوزان والأداء التشغيلي لمشتقاته في كل من المصطلحات الحركية والتوازن التي تنظمها عمليات الانتشار بالإضافة إلى سلوك تطبيقها بشكل كبير من خلال تغييرها الفيزيائي [52]. يمكن تعديل الشيتوزان ومشتقاته فيزيائياً لإنشاء مجموعة متنوعة من أشكال البوليمر، بما في ذلك الحبيبات، المسحوق، الجسيمات، الرقائق، الخيوط، الجسيمات النانوية الغشائية، حبيبات الهلام، الألياف، الألياف المجوفة والإسفنجة [25].

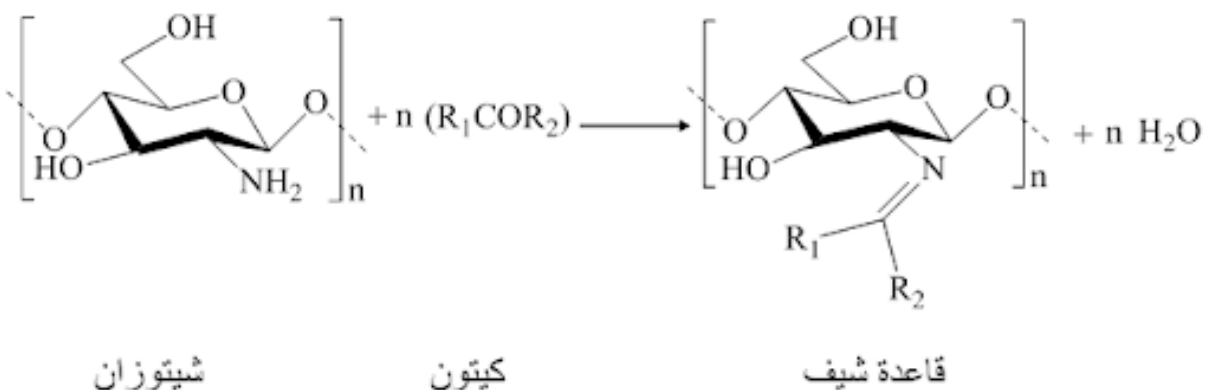
نظراً لأن الشيتوزان مشحون بإيجابية عالية في بيئة حمضية، فإن معالجته في حمض ينتج عنه مجموعات أمين بروتونية على طول السلسلة [22]. هذا يجعل من السهل على صبغة أنيونية سالبة الشحنة وسلاسل البوليمر للتفاعل الكهروستاتيكي. علاوة على ذلك يمكن أن تنمو سلاسل بوليمر الشيتوزان عندما يتم تحويل رقائقه الخام إلى حبيبات، مما يزيد من كمية مواقع الإمتزاز الداخلية [53]. كما أنه يحسن تشتت الجزيئات الكبيرة ويمكن أن يقلل من تبلور البوليمر [21]. بالإضافة إلى ذلك، نظراً لأن روابط الهيدروجين بين سلاسل الشيتوزان يتم تدميرها أثناء عملية الذوبان والترسيب، يمكن أن يغير التعديل الفيزيائي مدى صلابة سلسلة بوليمر الشيتوزان [54].

## 1-II- 2. 8- التعديل الكيميائي

لا يتم تغيير البنية الأساسية للشيتوزان بالتغيير الكيميائي، ولكن يتم إنشاء مشتقات جديدة ذات جودة عالية للإستخدامات متخصصة في العديد من المجالات [55]. من خلال إنشاء روابط جديدة بين سلاسله، فإن التعديل الكيميائي المعروف للشيتوزان بإسم تفاعل التشابك يجعل البوليمر مقاوماً للذوبان [56]. كما يؤدي نفس التعديل بتفاعل التكثيف السهل بين المجموعات الأمينية للشيتوزان ومجموعات الكربونيل من (الألدهيدات والكي-tonات) إلى تخليق مايسمى بقاعدة شيف.

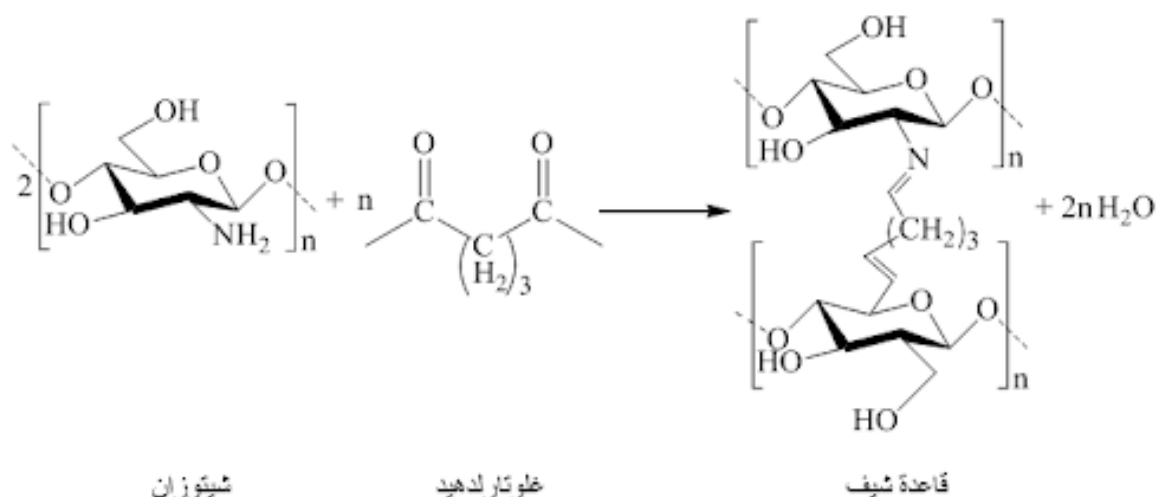


شكل II.6: تخليق قاعدة شيف من الشيتوزان والألدهيد عن طريق التعديل الكيميائي



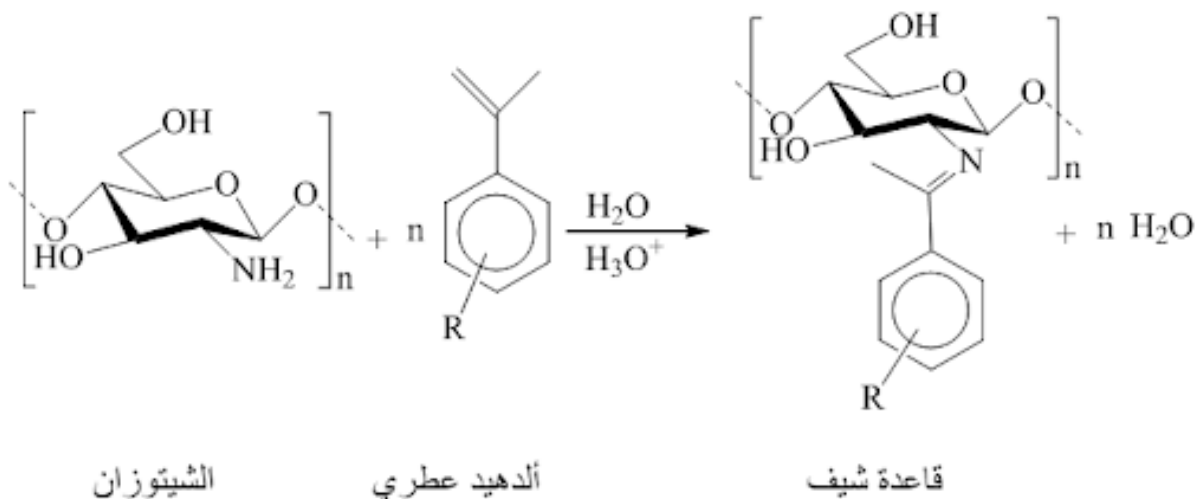
شكل II.7: تخليق قاعدة شيف من الشيتوزان والكيتون عن طريق التعديل الكيميائي

\* غالباً ما يتم استخدام غلوتارلدheid (GLA) كعامل تشابك في تعديله. يحتوي جزيء (GLA) الصغير نسبياً  $HCO(CH_2)_3CHO$  على مجموعتين من الألدheid مفصولة بسلسلة مرنة تتكون من ثلاثة جسور ميثيلين [22]. نظراً للرنين مع روابط الإيثيلين المزدوجة القريبة الناتجة عن تفاعل شيف، فإن مجموعات الألدheid في GLA تشكل روابط إيمينية تساهمية مع المجموعات الأمينية للشيتوزان [57]. وفقاً لدراسات سابقة، من المتوقع أن تكون للإمتزاز المتفاعل مع قدرة (GLA) إمتزاز منخفضة لأن تفاعل الشيتوزان مع (GLA) ينتج عنه مجموعات إيمين، مما يقلل من كمية مجموعات الأمين. في حين أن الشيتوزان-(GLA) يتمتع بقدرة إمتزاز أقل، إلا أنه يتمتع باستقرار كيميائي فائق، مما يسمح بمراحل مستمرة من الإمتزاز في كل من الظروف الحمضية والقاعدية [58].



شكل II.8: تشكيل قاعدة شيف من تشابك غلوتارالدهيد مع الشيتوزان

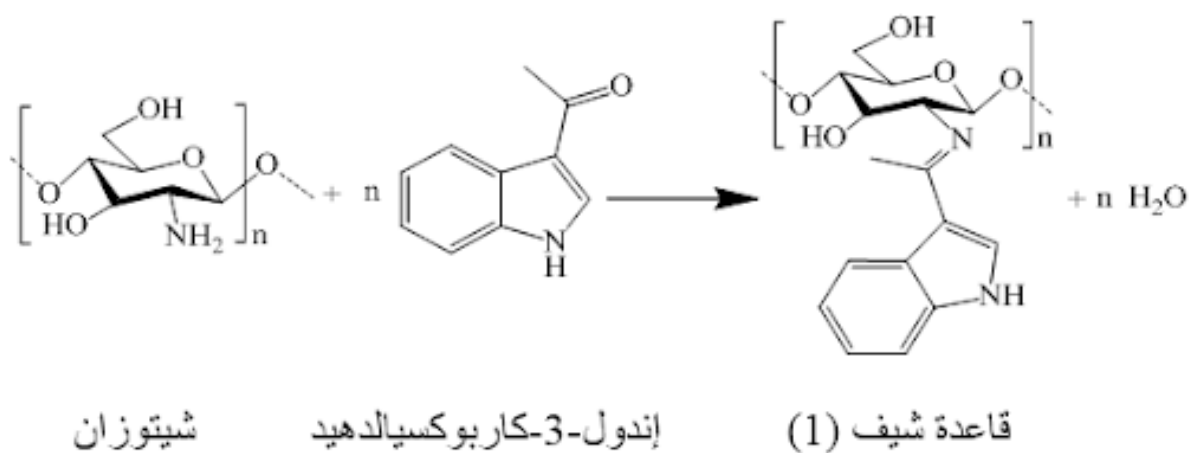
\* في دراسة لـ Sajomsang وزملاؤه سنة 2009 قاموا فيها بتصنيع مشتقاً من الشيتوزان مكون من عدة بدائل من N-aryl تحتوي إما على مجموعات سحب الإلكترون أو مجموعات موصلة للكهرباء. تم إجراء N-arylation الإنتقائي للشيتوزان عبر قاعدة شيف التي تشكلت من خلال التفاعل بين مجموعة 2-amino من مخلفات الجلوكوزامين من الشيتوزان مع ألدهيد عطري تحت الظروف الحمضية، تم إدخال المواد العطرية بنجاح لتغيير خصائص الشيتوزان الكارهة للماء [23].



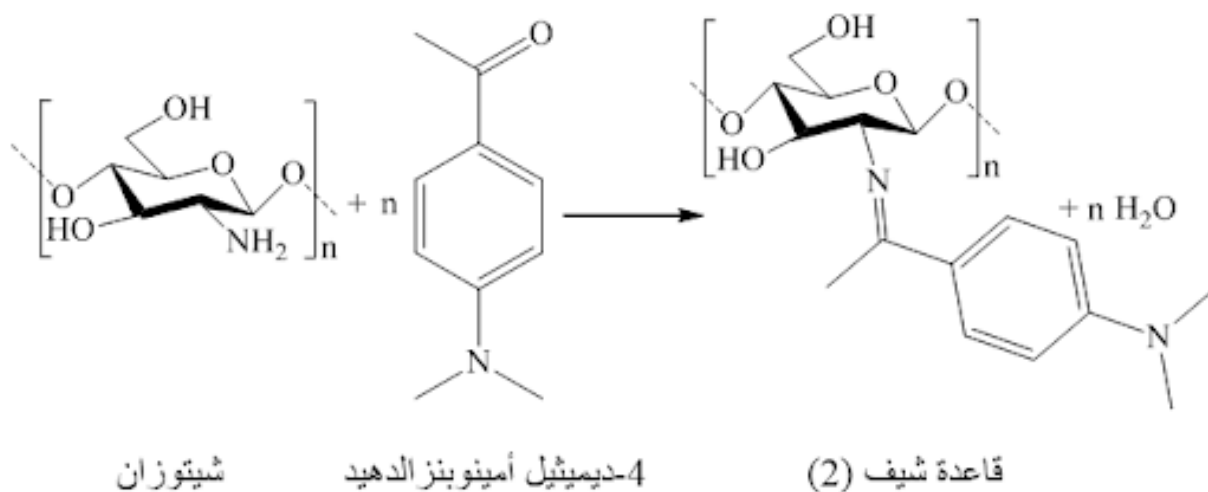
شكل II.9: تخليق قاعدة شيف من تفاعل مجموعة الشيتوزان 2-NH<sub>2</sub> مع الألدهيدات العطرية

\* وفي سنة 2018 Mohamed A. Hassan وجماعته حضرو دراسة تسعى إلى إنشاء قاعدتين شيف جديدتين مضادتين للميكروبات من الشيتوزان (1) و (2) عن طريق إقتران الشيتوزان مع إندول-3-كاربوكسيالدهيد و 4-ديميثيل أمينوبنزالدهيد على التوالي. من أجل زيادة النشاط المضاد

للبكتيريا للشيتوزان النقي ، تم استخدام تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) للنظر في تغييرات التركيب الكيميائي للتحقق من مورفولوجيا قواعد شيف، بينما تم فحص الخصائص الحرارية عن طريق أدوات (TGA)، (DSC). كما أظهرت النتائج أن قواعد شيف التي تم إنشاؤها يمكن استخدامها لعلاج التهابات الجروح باستخدام مضادات الميكروبات النقية القائمة على الشيتوزان [59].



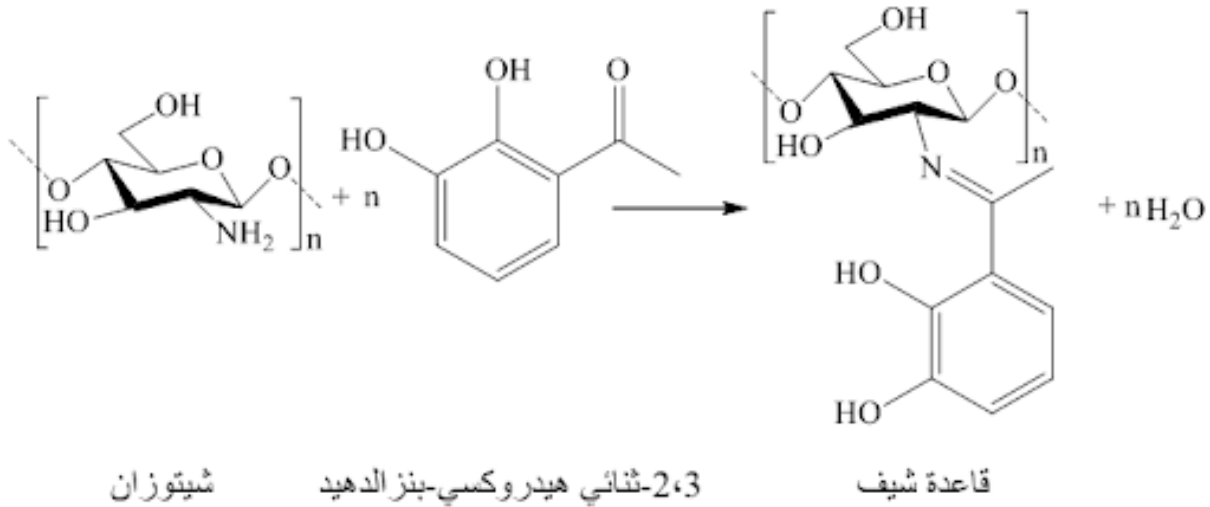
شكل II.10: مخطط تجميعي لقواعد الشيتوزان شيف (1)



شكل II.11: مخطط تجميعي لقواعد الشيتوزان شيف (2)

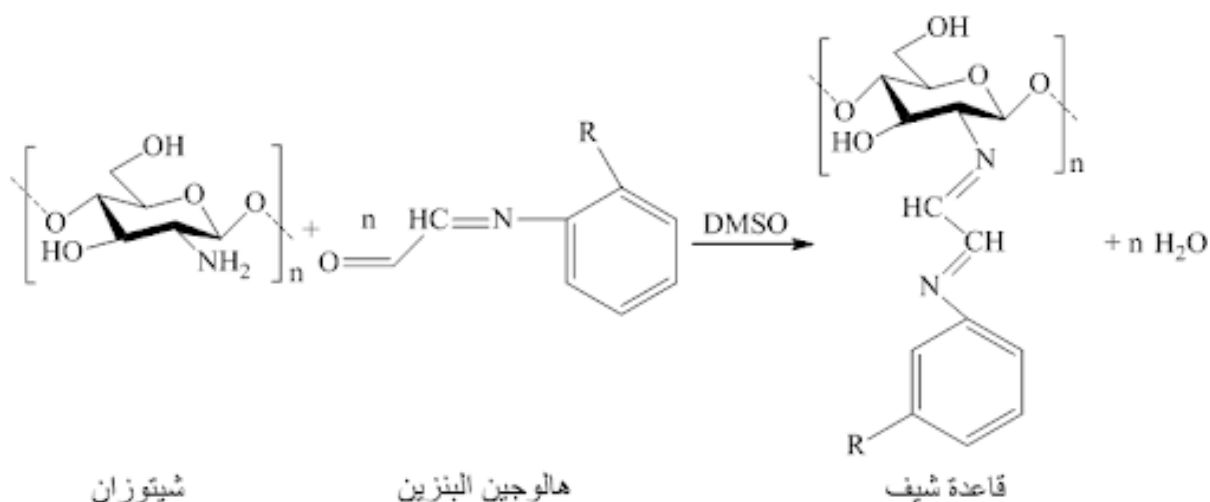
\* كما أجرى Fadi Alakhras وآخرون سنة 2022 تجربة أخرى باستخدام تفاعل التكثيف الكيميائي، حيث إستعمل 2،3-ثنائي هيدروكسي-بنزالدهيد لتعديل الشيتوزان بنجاح. تم تمييز مادة إمتزاز قاعدة شيف المشتقة من الشيتوزان باستخدام الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR)، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، مساحة سطح (BET)، تحليل الجاذبية الحرارية (TGA)،

كذلك طرق حيود الأشعة السينية. من أجل تحديد مدى جودة إزالة الممتزات من المحلول المائي [33].



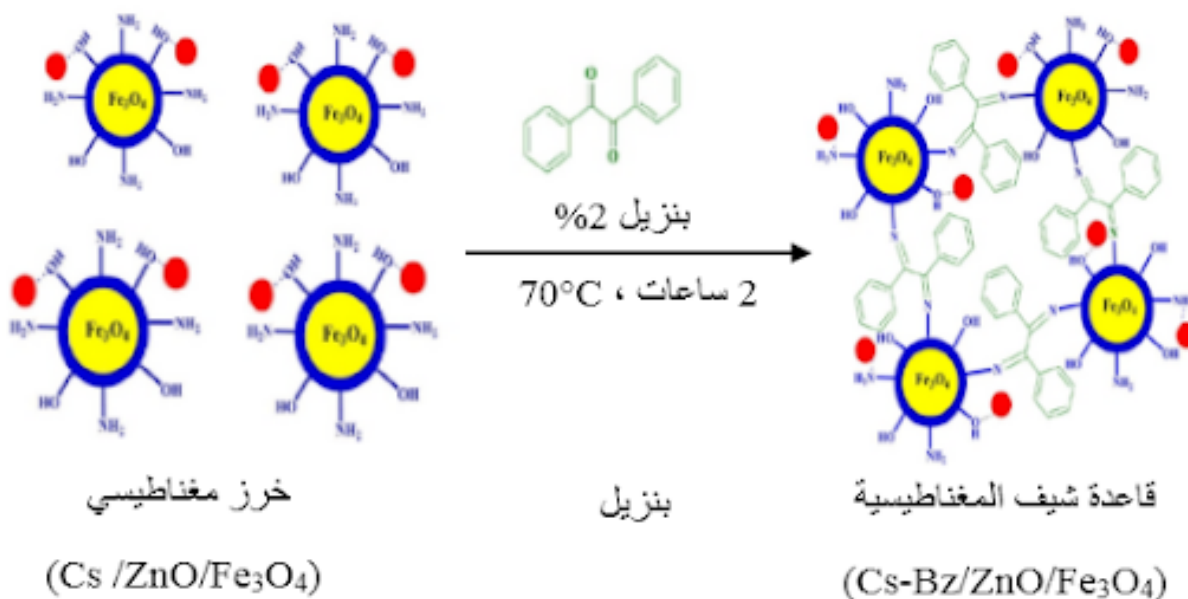
شكل II.12: تحضير قاعدة شيف (الشيتوزان-2،3-ثنائي هيدروكسي-بنزالدهيد)

\* في دراسة لـ Lijie Wei ورفقائه سنة 2021 تم تحضير قواعد شيف بدرجات عالية من الاستبدال لتخليق سلسلة من مشتقات الشيتوزان التي تحتوي على الإيمينات العطرية المهلجنة النشطة بنجاح باستخدام التحليل الأولي، التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي (NMR) للحالة الصلبة 13 C والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) تم الإنتهاء من التوصيف الهيكلي التفصيلي. بالإضافة إلى ذلك، باستخدام القياسات في المختبر تم فحص النشاط المضاد للفطريات ضد ثلاثة أنواع من الفطريات المسببة للأمراض النباتية السائدة. أظهرت النتائج أنه بالمقارنة مع الشيتوزان أن قواعد شيف المزدوجة لمشتقات الشيتوزان لها نشاطا مضادا للفطريات محسنا. كان للدرجة الأعلى من الاستبدال تأثير إيجابي على النشاط المضاد للفطريات أيضا. توفر هذه الدراسة إستراتيجية عملية لتوليف قواعد شيف مزدوجة جديدة لمشتقات الشيتوزان المحتوية على الهالوجين والبنزين التي يمكن تطويرها إلى عوامل أقوى مضادة للفطريات [60].

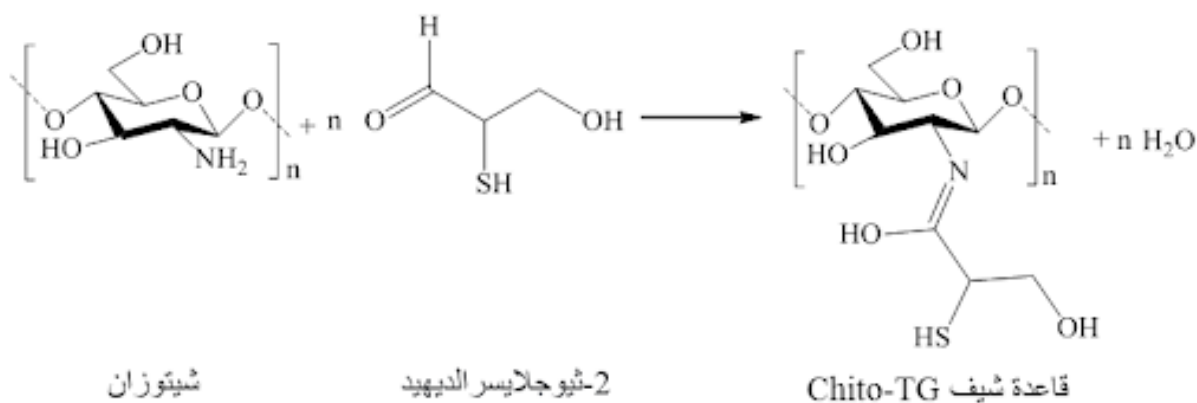


شكل II.13: مسار تخليقي لقواعد شيف المزدوجة من الشيتوزان

\* ركز الدكتور Reghioua A ومجموعته عام 2021 على دراسة تم فيها إنتاج قاعدة مغناطيسية جديدة من الشيتوزان-بنزيل/أكسيد الزنك/ $Fe_3O_4$  مركب نانوي ( $Cs-Bz/ZnO/Fe_3O_4$ ) تم تطويره ليكون مادة مازة واعدة وقابلة لإسترداد صبغة (RBBR) وإزالتها من الوسط المائي. تم إجراء التحسين البارامتري بواسطة تصميم Box-Behnken لتحسين حالة التوليف بالإضافة إلى عوامل تشغيل الإمتزاز (كمية الممتزات ، pH المحلول ، T ووقت التلامس). كانت أفضل النماذج الإيزوتارم، الحركية هي نموذج فراندليش والنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة، على التوالي. يمكن أن تكون آلية إمتزاز صبغة RBBR المحتملة مخصصة لأنواع متنوعة من التفاعلات الفيزيائية والكيميائية. بالإضافة إلى الرابطة الهيدروجينية و H Yoshida. تؤكد نتائج هذه الدراسة أن  $Cs-Bz/ZnO-25/Fe_3O_4$  هي عبارة عن مادة مازة ممتازة من المركبات النانوية المهجنة القابلة للإسترداد وصديقة للبيئة. [61].

شكل II.14: خطوات توليف Cs-Bz/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

\* في سنة 2012 قام الدكتور M. Monier باستخدام تقنيات تجريبية مختلفة لتجميع ووصف الراتنج المغناطيسي المتقاطع (CSTG) الذي تم تحضيره من الشيتوزان وثيوجلايسيرالديهيد. بعد ذلك، أجريت إختبارات مقارنة على إزالة أيونات المعادن الضارة بما في ذلك  $Hg^{+2}$ ،  $Zn^{+2}$ ،  $Cu^{+2}$ . من المحاليل المائية باستخدام الراتنج المنتج. فيما يتعلق بقدرة الإمتزاز للمركب، تم فحص تأثيرات pH الأولية للمحلول، وقت التلامس، T وتركيز أيون المعدن الأولي. تم استخدام معادلات الرتبة الأولى الزائفة والرتبة الثانية الزائفة لتحليل بيانات الخواص الحركية. قدمت معادلة ترتيب الثانية الزائفة وصفا جيدا لحركية الإمتزاز [62].



شكل II.15: توليف Chito-TG.

\* في السنوات الأخيرة إجتذبت إنشاء مواد هجينة حيوية الكثير من الإهتمام تم إنشاء مركبات الشيتوزان لإمتزاز مجموعة متنوعة من ملوثات المياه كما أظهرت أيضا قدرة إمتزاز أفضل وتحمل البيئات

الحمضية [11].

## 9- 1-II استخدامات الشيتوزان

نظرا لخصائصه المميزة إكتسب الشيتوزان إهتماماً كبيراً في العديد من الصناعات، بما في ذلك الزراعة، تشطيب الورق، التصوير، مستحضرات التجميل، الطب والصيدلة.

### 1. 9- 1-II الزراعة

يكتسب الشيتوزان شعبية في القطاع الزراعي كعامل مضاد للبكتيريا ونمو النبات، بالإضافة إلى ذلك فهو طلاء صالح للأكل لتغطية الفواكه والخضروات. يمكن استخدامه كمصدر للأسمدة لزيادة قدرة التربة على الاحتفاظ بالمياه. بشكل عام، قد تفيد التقنيات القائمة على الشيتوزان غلة المحاصيل، الممارسات المستدامة وحماية البيئة في المستقبل [37].

### 2. 9- 1-II تشطيب الورق

يُزعم أن الشيتوزان أعطى الورق قوة رطبة [63]. تشمل الإضافات النهائية المفيدة في صناعة الورق هيدروكسي ميثيل ومشتقات أخرى قابلة للذوبان في الماء. في حين أن هذا البوليمر متاح نظريا بسهولة وبأعداد كبيرة، إلا أنه لم يتم تطويره أبدا ليصبح منتجا تجاريا مهما. يمكن لصانع الورق استخدام هذا البوليمر لتحسين خصائص الورقة النهائية [37].

### 3. 9- 1-II التصوير

نظرا لمقاومته للتآكل، الخصائص البصرية، قدرة تشكيل الفيلم، سلوكه مع المجمعات الفضية والتي يمكن نقلها بسهولة من طبقة فيلم إلى أخرى، يلعب الشيتوزان دورا مهما في مجال التصوير الفوتوغرافي. علاوة على ذلك، يمكن للشيتوزان أن يخلق بسهولة خلطات مع الهلام بسبب وجود مجموعات أمينية منتظمة، مما يمنع الإنتشار الجانبي للأصبغ الحمضية [64].

## 1-II- 9- 4. مستحضرات التجميل

البوليمر الكاتيوني الطبيعي الوحيد الذي يتحول للزج عند تحميده بالحمض هو الشيتوزان. بالإضافة إلى الصفات المضادة للفطريات وهذه الأخيرة تجعلها مثالية للإستخدام في كريمات، مستحضرات التلويح الدائم وطلاء الأظافر [17].

## 1-II- 9- 5. الطب والصيدلة

العديد من الإستخدامات الدوائية والطبية الحيوية والسريرية أصبحت ممكنة بفضل الخصائص البيولوجية والتوافق الحيوي للشيتوزان [63]. يعمل الشيتوزان كمضاد للميكروبات [37] وهو فعال لجميع أنواع الضمادات، الجلد الصناعي، ضمادات القرنية وفي جراحة الأسنان. كما يستخدم في الأعضاء الإصطناعية بما في ذلك الجلود، صمامات القلب والأوعية. من ناحية أخرى فهو يساعد على تخفيض مستويات الكولسترول وأصبح المنتج للتخصيس الطبيعي بالإضافة إلى ذلك له تأثير مفيد في تقوية جهاز المناعة والسيطرة على السكر في الدم، كما أنه يقلل من مخاطر إرتفاع ضغط الدم والسرطان مع تحفيز وظائف الكبد، المناعة وينظم العبور المعوي. إنه وسيلة جيدة للنقل البطيء وتوسيع المبادئ الصيدلانية للإستخدامات في صحة الإنسان والحيوان [63].

## 2-II الأصبغ

### 1- 2-II نبذة تاريخية حول الأصبغ

لقد تم تطبيق الأصبغ في جميع مجالات حياتنا اليومية تقريبا من أجل صباغة الملابس، المواد الغذائية، مستحضرات التجميل كذلك الطباعة الورقية وما إلى ذلك. تم إنتاج أصبغ النسيج منذ أكثر من 4000 عام، كانت الألوان المستخدمة ذات مصدر طبيعي نباتي، حيواني ومعدني [65]. تم إكتشاف الأصبغ الإصطناعية من طرف Perkins وهي عبارة عن مركبات عطرية التي توفر مجموعة كبيرة من الألوان الزاهية [66] سنة 1856 عندما إكتشف Perkin William البنفسجي وهو أول لون عضوي إصطناعي [5]. أثناء محاولته العثور على طريق لتوليف الكيتين وهو دواء يستخدم لعلاج الملاريا. لذا فقد أنتج Perkin Henry في محاولته تصنيع الكيتين مادة جديدة لتوليد الصبغة [67].

في عام 1871 أعد Woufle حمض البيكريك عن طريق معالجة المادة الطبيعية صبغ النيل بحمض النيتريك، مما أدى إلى تكوين الصبغة العضوية الإصطناعية. منذ ذلك الحين تم إدخال عدد كبير من الأصباغ الكيميائية الجديدة إلى قائمة الأصباغ [65]. حلت الأصباغ الإصطناعية محل الأصباغ الطبيعية تقريباً بالكامل في بداية القرن العشرين [68].

## 2-II-2 تعريف الأصباغ

تتكون جزيئاتها من مجموعتين رئيسيتين للمواد الكيميائية التي تتكون منها الأصباغ. تحدد الكروموفورات اللون وتسمح بصبغ المواد وهي المسؤولة عن إنتاجه، بينما تحدد أوكسوكرومات شدته والتي لا تعمل فقط كمكمل للكروموفور ولكن أيضاً تزيد من قابليتها للذوبان في الماء وتزيد من تقاربها من أجل الاستقرار على الألياف [11] [16]، وتتميز الأصباغ بقدرتها على إمتزاز الإشعاع. يتراوح من 400 إلى 700 (nm) في الطيف المرئي [69].

## 2-II-3 مصادر الأصباغ

### 2-II-3-1 الأصباغ الطبيعية

وفقاً لمصدر الصبغة أول الأصباغ التي إستخدمها الإنسان الأصباغ الطبيعية [70]. يمكن تقسيمها إلى ثلاث فئات: الأصباغ المعدنية، الحيوانية والنباتية.

#### أ- الأصباغ النباتية

تاريخياً تم إستخراج معظم الأصباغ الطبيعية من النباتات وذلك من أجزاء مختلفة منها. كالجذور، الأوراق، الأغصان، السيقان، البذور واللحاء. وكمصدر طبيعي للون الزهور، الفواكه، الزهور، الثمار والمواد المماثلة [71]. نذكر بعض النباتات المستخرجة منها مثل خشب سابان، القرطم، الزعفران، الرمان كذلك القطيفة [72].

#### ب- الأصباغ الحيوانية

كانت الحشرات والرخويات المصدر الرئيسي للأصباغ الطبيعية من أصل حيواني مثل: الخنافس القرمزية، الحشرات القشرية والمحار [73].

#### ج- الأصباغ المعدنية

تم إستخدام أصباغ معدنية طبيعية للتلوين، بما في ذلك الزنجفر، المغرة الحمراء، الصفراء، السينا

الخام، الملكت، الأزرق الفائق، الأزوريت، التلك والأسود الفحمي. جنبا إلى جنب مع الصمغ كمادة رابطة، تم إستخدامها في الغالب في اللوحات والجداريات، بإستثناء المغرة الحمراء التي إستخدامها الرهبان لتلوين ملابسهم [72].

## II-2-3. الأصباغ الإصطناعية

تم الحصول على الألوان الإصطناعية من التفاعلات الكيميائية (التارترازين، الكينولين الأصفر إلخ). معظم هذه الأصباغ تم تصنيعها بشكل أساسي من منتجات بترولية، خاصة البنزين ومشتقاته (النفثالين، الأنثراسين، إلخ)، يتم إستخدامها بشكل متزايد في صناعات الصبغ والمنسوجات. بفضل سهولة توليفها وسرعة إنتاجها [16].

## II-2-4. سمية الأصباغ

هناك مشكلة كبيرة تمثل في تصريف النفايات السائلة المحملة بالأصباغ في البيئات المائية. في الواقع تعرف هذه المواد بسميتها [67]، التي ترتبط في الغالب بتركيباتها الجزيئية المعقدة والأوزان الجزيئية الكبيرة التي تمكنها من مقاومة التحلل البيولوجي بالإضافة إلى تراكمها. يعتقد أن ألوان الديازو هي الأكثر سمية. كشفت العديد من الدراسات أن صبغات الآزو لها آثار مسرطنة على البشر. يحدث هذا التأثير في الغالب بسبب الإنهيار الكيميائي أو الإنزيمي للروابط الآزوية، مما يؤدي إلى توليد الأمينات العطرية. يمكن أن يمتص الجسم هذه الأمينات العطرية عن طريق الرئتين، الجلد، الجهاز الهضمي والمسالك وتفرز في البول [70].

ويمكن أن تتضرر الحيوانات، النباتات والكائنات الحية الدقيقة الأخرى التي تعيش في هذه المياه، لأنها تتسبب في إنخفاض الأكسجين وتشتتته في هذه البيئات مرتبطة بهذه السمية. ولأن هذه المركبات تتمتع بمستوى متغير من السمية. لهذا السبب لديهم القدرة على البقاء لفترة طويلة في هذه البيئة، مما يؤدي إلى إضطرابات كبيرة في العمليات الطبيعية المختلفة التي تحكم النباتات (تثبيط نمو النباتات المائية، والتنقية التلقائية للممرات المائية، وما إلى ذلك)، كذلك الحيوانات من خلال تدمير فئة معينة من الأسماك والكائنات الحية الدقيقة [74].

## 5- 2-II تصنيف الأصباغ

في الأساس يعتمد لون وخصائص جزيئات الصبغة على تركيبها الكيميائية. يمكن تصنيفها حسب التركيب الكيميائي (المجموعات الوظيفية) أو اللون أو عناصر التطبيق [69]. ولأن هناك تعقيدات خاصة في التسميات لهذه الأصباغ من ناحية صيغتها الكيميائية فقد تم الاعتماد مؤخرًا على تصنيف الأصباغ باستخدام شحنتها الجزيئية عند الذوبان في التطبيقات المائية. يتم تقسيمها إلى أصباغ الغير الأيونية (الأصباغ المشتتة)، كاتيونية (الأصباغ الأساسية)، بينما تشمل الأنيونية (الأصباغ المباشرة، التفاعلية والحمضية) [75].

### 1. 5- 2-II الأصباغ الغير الأيونية (المشتتة)

يتم تطبيق هذه الأصباغ غير الأيونية على ألياف كارهة للماء من مشتت مائي وهي غير قابلة للذوبان في الماء إلى حد كبير. تستخدم بشكل أساسي على البوليستر وإلى حد ما على النايلون، السيلولوز، أسيتات السيلولوز، وألياف الأكريليك. [67]. تحتوي بشكل عام على أصباغ آزو أو تروت (أصفر إلى أحمر)، أنثراكينون (أزرق وأخضر) أو معدني (كل الألوان) [76].

### 2. 5- 2-II الأصباغ الكاتيونية

الأصباغ الكاتيونية وتعرف أيضا بالأساسية هي مواد صبغية تحتوي على مجموعات وظيفية كاتيونية يمكن أن تنفصل إلى أيونات موجبة الشحنة [69]، هي أملاح الأمينات العضوية التي تمنحها قابلية للذوبان في الماء وتنتج الكاتيونات الملونة في المحلول، تجذب هذه الكاتيونات إلى ركائز سالبة الشحنة يتم عمل الروابط بين المواقع الموجبة للأصباغ ومواقع الألياف الأنيونية، هذه الأصباغ هي صبغات تتلاشى من الصوف والجلد. لقد إستفادوا من الإهتمام المتجدد بعنصر ألياف الأكريليك الخاصة بهم الذي يسمح بلون مكثف وطويل الأمد [65] [77].

### 3. 5- 2-II الأصباغ الأنيونية:

تحتوي الأصباغ الأنيونية على أيونات سالبة. قابلة للذوبان في الماء وتشمل الأصباغ الحمضية، الآزوية، المباشرة والتفاعلية. تلتصق الأصباغ التفاعلية بركائزها عن طريق تفاعل كيميائي الذي يشكل رابطة تساهمية بين جزيء الصبغة والألياف، إزالة الأصباغ الأنيونية هي المهمة الأكثر تحديًا كما هي تنتج ألوانًا زاهية جدًا في الماء وتظهر خصائص حمضية [78].

## أ- الأصباغ التفاعلية

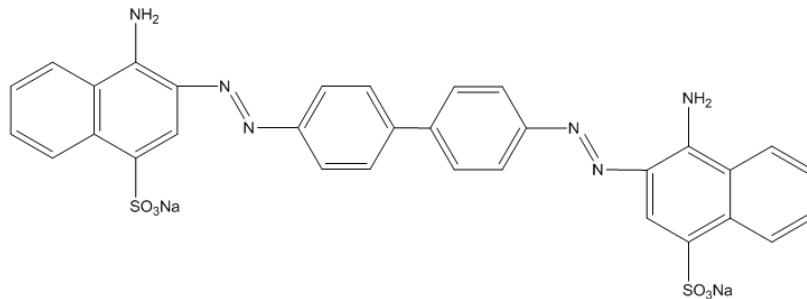
غالباً ما تستخدم الأصباغ التفاعلية للقطن والمواد السليلوزية الأخرى، على الرغم من أنه يمكن أيضاً استخدامها بشكل ضئيل على النايلون والصوف [16]. تتضمن مجموعة الكروموفور والوظيفة الكيميائية التفاعلية للألوان التفاعلية إنشاء رابطة تساهمية مع الألياف. أغلب الألوان التفاعلية هي الأصباغ الآزوية أو الميتالوسينية، كذلك أصباغ الأثراكينون والفتالوسيانين التي تستخدم في الغالب للأزرق والأخضر [6].

## ب- الأصباغ الحمضية

تستخدم إلى حد ما للورق، الجلود، الطباعة بنفث الحبر، المواد الغذائية ومستحضرات التجميل. تستخدم أيضاً في صناعة النايلون، الصوف، الحرير والأكريليك المعدل. عادة ما تذوب في الماء [79]. تنتمي هذه الألوان في الغالب إلى الفئات الكيميائية من الآزو، الأثراكينون، ثلاثي فينيل ميثان، الأزين، الزانثين، النيترو، والنيتروسو [16].

## ج- الأصباغ المباشرة

تستخدم لتلوين الورق والجلود والقطن والحرير الصناعي، وبدرجة أقل النايلون، هذه أصباغ أنيونية قابلة للذوبان في الماء ولها صلة قوية بالألياف السليلوزية عند إضافتها إلى محلول مائي مع الإلكتروليتات. غالباً ما تشتمل هذه العائلة من الألوان على مركبات بولي آزو بالإضافة إلى بعض أنواع الستيلبين والفتالوسيانين والأوكسازين [16].



شكل II.16: التركيب الكيميائي لصبغة مباشرة (الكونغو الأحمر).

## ج-1 صبغة الكونغو الأحمر

هي صبغة ديازو أنيونية مباشرة. تم تصنيعها عن طريق إقتران جزيئين من حمض النابثيونيك مع بنزيدين رباعي. هو لون لامع للغاية يمكن رؤيته بسهولة حتى في المياه النقية. علاوة على ذلك، يتم استخدام تغير لون الكونغو الأحمر كمؤشر لـ pH [80].

يمكن أن يكون لها تأثيرات مسرطنة ومطفرة على الحياة المائية والشبكات الغذائية. يعتبر البنزيدين

مادة مسرطنة بشرية معروفة، وهو ضار للعديد من الأنواع ويشكل مخاطر محتملة. يتضرر الجنين نتيجة للنشوة، بنية مستقرة وقابلية عالية للذوبان في الماء بشكل عام، يعد ملح الصوديوم أمرا صعبا ان يكون قابلا للتحلل الضوئي والحيوي [58].

### ★ إكتشاف أحمر الكونغو

تم إكتشافها عام 1883 على يد الكيميائي Böttiger Paul أثناء محاولته إنشاء مادة يمكن إستخدامها كمؤشر لـ pH. تم تسميت هذه الصبغة بإسم الكونغو الأحمر عام 1885. قام مخترع Bayer Friedrich الألماني للصبغ الكيميائي حيث عمل Böttiger بإنتاجها. كانت أول صبغة مباشرة من عدة أصباغ مباشرة تُعرف بإسم "الكونغو". تمت إضافة الكونغو إلى إسم الصبغة لأغراض تجارية بمجرد إكتشاف الكونغو الأحمر [81].

### ★ الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكونغو الأحمر

يمثل الجدول (II.2) الخصائص الفيزيائية والكيميائية الرئيسية للكونغو الأحمر [80] [82].

جدول II.2: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكونغو الأحمر

الإسم	الكونغو الأحمر
الصف	الأصباغ المباشرة
الفئة	أصباغ الآزو
الصيغة الجزيئية	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
الإسم الكيميائي	ملح الصوديوم من بنزيدينديازو-يس-1- النفثيلامين-4-حمض السلفونيك
الكتلة المولية (g/mol)	696.66
الذوبانية	عالية في الماء والإيثانول، قليلة في الأسيتون ولا تذوب في الزيلين والإيثر
ضغط البخار	منخفض
pH	3 - 5
اللون	الأزرق عند pH=3 ، الأحمر عند pH=5
الطول الموجي $\lambda_{max}$ (nm)	500
مساحة السطح الجزيئية ( $A^{\circ 2}$ )	557.6
الكثافة ( $g/cm^3$ )	0,995
النقاوة %	99,8
الشكل المادي	مسحوق أحمر برونزي



شكل II.17: مسحوق الكونغو الأحمر.

### ★ إستخدامات للكونغو الأحمر

بعض المجالات التي تستعمل فيها الكونغو الأحمر:

- صناعة النسيج.
- صناعة البلاستيك.
- صناعة البناء (الدهانات).
- صناعة الأدوية.
- صناعة مستحضرات التجميل.
- صناعة المواد الغذائية (ألوان الطعام).
- في المطبعة (حبر، ورق) [76].

## 3-II الإمتزاز

### 1- 3-II تعريف الإمتزاز

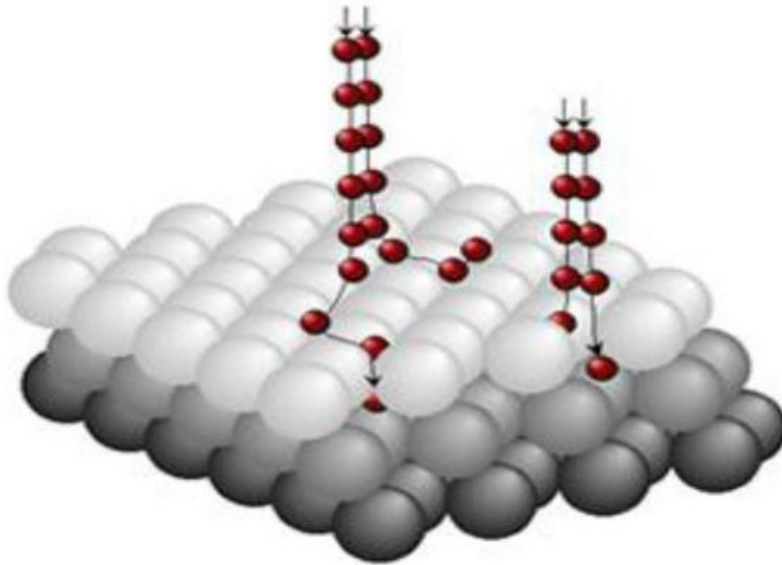
هو ظاهرة تجمع مادة على سطح بيني، غالبا ما تكون الواجهة بين مرحلتين غازية صلبة أو سائلة صلبة له أصل في قوى الجذب بين الجزيئات، متفاوتة الطبيعة والشدة. تسمى المادة التي يحدث لها إمتزاز بالمادة الممتزة، أما السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالمادة المازة [83]. ومع ذلك، فإن تعديل حجم هذه البيئة المسامية هو عملية فيزيائية أو كيميائية. المادة الممتزة هي المادة التي يتم إزالتها من الطور

السائل والمادة المازة هي المرحلة الصلبة حيث يحدث التراكم [76].

## II-3-2 أنواع الإمتزاز

### II-3-2-1 الإمتزاز الفيزيائي

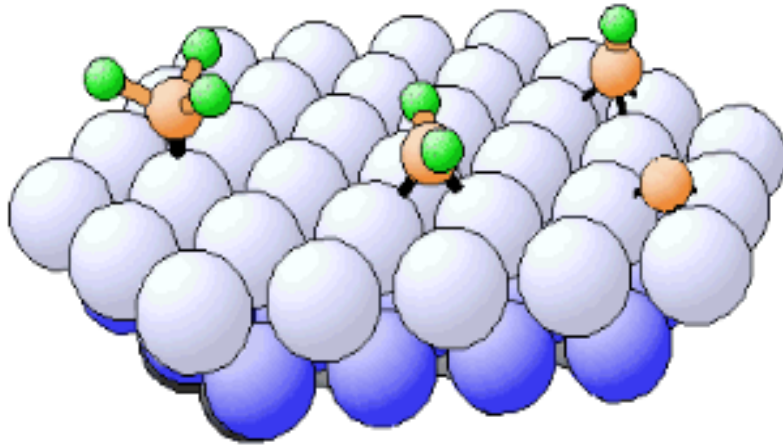
الإمتزاز الفيزيائي الناجم عن القوى الكهروستاتيكية بين المحلول والسطح الصلب. ينطوي على طاقات ضعيفة. يستفيد هذا النوع من الإمتزاز من إنخفاض درجة الحرارة نظرا لأنه سريع الإنعكاس [84]. بالإضافة إلى ذلك تلعب التفاعلات الضعيفة بين الجزيئات المعروفة بإسم قوى فاندرفالس، دورا في جذب وتثبيت الأنواع التي تطلقها الركائز الصلبة. كما أن سرعة الإمتزاز تجعل هذه العملية تحدث على الفور [76].



شكل II.18: الإمتزاز الفيزيائي

### II-3-2-2 الإمتزاز الكيميائي

هو إمتزاز ناتج عن قوى الترابط لمادة كيميائية وغالبا ماتكون ذات طابع تساهمي أو أيوني أو نقل شحنة [76]، وهو عكس الإمتزاز الفيزيائي فالإمتزاز الكيميائي لارجوع فيه لأن الطاقات المستخدمة فيه كبيرة [84].



شكل II.19: الإمتزاز الكيميائي

### 3-II-3 العوامل المؤثرة على الإمتزاز

#### أ- طبيعة السطح الماز

تزداد كمية مادة معينة يمكن إمتزازها مع إنخفاض حجم الجزيئات الممتزة ، وبالتالي فإن تقسيم أحد الجسيمات الصلبة يؤثر بشكل مباشر على مسامية الآخر وكذلك على سطحه المعين الذي يحتاج إلى التطور. ومع ذلك، حتى إذا كان سطح المادة المازة له صلة عالية بالمركب، فإن إمتزاز المركب لا يحدث إذا كان عرض المسام أصغر من أقطار الجسيمات في المحلول [77].

#### ب- طبيعة المادة الممتزة

أولاً، يجب أن يكون هناك تطابق بين المادة الصلبة والحل ليكون هناك إمتزاز جيد. بشكل عام، تمتص الأجسام الصلبة المستقطبة بشكل تفضيلي الأجسام المستقطبة من السوائل. في المقابل، تمتص المواد الصلبة غير القطبية بشكل تفضيلي المركبات غير القطبية، ويزداد تقاربها مع الركيزة مع الكلفة الجزيئية للممتز. تم تأسيس هذا بالفعل من خلال قاعدة *traube* ، وأكملها *Freundlich* بالكتابة أن إمتزاز المواد العضوية من المحاليل المائية يزداد بشكل كبير ومتسق مع زيادة طول السلسلة داخل سلسلة متجانسة [77].

#### ج- درجة الحرارة

الإمتزاز هو عملية عامة تتكون من عدة عمليات في الواجهة الصلبة والسائلة. يمكن أن تكون إما طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة. ومن ثم فهي تعتمد على الطقس. نتيجة لذلك، يؤدي إرتفاع درجات الحرارة إلى تشجيع الإمتزاز الكيميائي بينما يشجع إنخفاض درجات الحرارة على الإمتزاز الفيزيائي

[84].

## د- سطح معين

العامل الرئيسي في وصف المواد الصلبة والمواد المسامية هو السطح المحدد. من الواضح أن الهدف هو تزويد الممتزات بـ سطح كبير ومحدد؛ يشير هذا السطح إلى المساحة المتاحة فيما يتعلق بوزن الممتزات

[77].

## هـ- الرقم الهيدروجيني

الرقم الهيدروجيني أحد العوامل الحيوية التي تؤثر على عملية الإمتزاز فهو يؤثر تحديداً على شحنة، درجة التآين للإمتزاز وآلية الإمتزاز كذلك تؤثر على ذوبان أيون المعدن [3].

## و- إتجاه الجزيئات

تحدد التفاعلات بين السطح والجزيئات في المحلول الذي يتم إمتزازه في إتجاه الجزيئات. من الصعب التنبؤ بكيفية توجيه الجزيئات إلى مادة صلبة ويتم الحصول على درجة حرارة من النوع H

[77].

## ي- وقت الإتصال والتركيز

وقت الإتصال أمر بالغ الأهمية في تطبيقات الإمتزاز، بشكل عام، حتى يتم الوصول إلى حالة التوازن، تزداد إزالة الملوثات مع زيادة مدة التلامس. حيث أن وقت توازن يعتمد على تركيز الملوثات في المحلول [53].

## 4- 3-II تعريف الممتزات

الممتزات مواد مسامية تصل أحجامها إلى 50 nm ومساحات سطحية محددة تتراوح بين 100 وبضعة آلاف ( $m^2.g^{-1}$ )، غالباً ما تكون المواد المازة المستخدمة هي الألومينا المنشطة، هلام السيليكا، الكربون المنشط، الطين المنشط بالإضافة إلى مواد إمتزاز المنخل الجزيئي مثل الزيوليت [85].

## 5- 3-II مميزات المادة المازة

الممتاز الجيد يجب أن يتمتع بالصفات التالية:

- القدرة العالية للإمتزاز.
- تقديم سطح محدد كبير إلى حد ما.
- كونه متاحاً وسعره منخفض.
- لها القدرة على التجدد [76].

## 6- 3-II الخصائص الفيزيائية للمادة المازة

- تتميز جميع المميزات بعدد من الخصائص الفيزيائية نذكر منها :
- قدرة إمتزاز الماء وإنتفاخه.
  - قدرة التبادل الكاتيوني.
  - سطح مسام محدد [84].

## 7- 3-II المميزات الرئيسية

يوجد العديد من المميزات في مكافحة تلوث المياه. ومن بين المميزات الأكثر شيوعا: الطين، الألومنيا المنشطة، هلام السيليكا، المميزات الحيوية، الكربون النشط، الزيوليت.

★ الطين :

إستخدم الإنسان معادن الطين الطبيعية منذ بداية الحضارة. لأن مواد الطين تعتبر مرشحة ممتازة للإستخدام كمميزات بسبب إنخفاض تكلفتها ووفرتها في معظم القارات في العالم، قدرة إمتزاز عالية، وإمكانية التبادل الأيوني. المواد المصنوعة من الطين مكدسة. المواد الصلصالية تمتلك بنية ذات طبقات وهي تعتبر مواد مضافة. يتم تصنيفها من قبل الإختلافات في هياكلها الطبقيّة مثل السميكتات، الميكا، الكاولين، السربنتين، البيلوفيليت كذلك السيبولوليت. وهي ليست سوى عدد قليل من فئات الطين المختلفة. بالإضافة إلى ذلك، تتمتع بخصائص إمتزازية خاصة لمساحة سطحها ومساميتها العالية [14].



شكل II.20: صورة للطين

### ★ الألومينا المنشطة :

الألومينا المنشطة يملك بنية مسامية بسبب فقدان جزيئات الماء. تغطي تجمعات  $AlOH$  سطح المسام ، وتعتبر الرابطة الهيدروجينية هي الطريقة المفضل للإمتزاز. الألومينات المنشطة هي مواد مازة غير متبلورة، قطبية معتدلة ومحبة للماء. تبلغ مساحة سطحها المحددة  $300(m^2/g)$  [74]

### ★ هلام السيليكا :

يتم تحضير هلام السيليكا ب  $Si(OH)_4$  في الطور المائي، والذي يمكن إنتاجه عن طريق تجميع سيليكات الصوديوم أو من تربة السيليكا. يتم إنتاج روابط الهيدروجين من خلال تجمعات  $SiOH$ . هناك نوعان من السيليكا: كبيرة المسام محبة للماء وهو أكثر شيوعا. وصغير المسام متعددة الاستخدامات. تتراوح مساحة سطحها المحددة بين 300 و  $800(m^2/g)$  [74].

### ★ المميزات الحيوية :

الإمتزاز الحيوي، المعروف أيضا بإسم المميزات الحيوية، هو عملية إستخدام المواد البيولوجية لإزالة الملوثات الضارة من المحاليل المائية. تتكون هذه المميزات الحيوية ومشتقاتها من مجموعات وظيفية مختلفة يمكنها أن تربط أيونات المعادن الثقيلة. تُستخدم الخمائر، الكتلة الحيوية الفطرية، الكتلة الحيوية البكتيرية، الكيتين والشيتوزان كمواد مازة مخلبية أو حيوية [86].

### ★ الكربون النشط :

يعتبر الكربون المنشط أحد المواد المازة الرئيسية والأكثر شيوعا لإزالة ملوثات الصرف الصحي، التنقية، إزالة اللون، المعادن الثقيلة وهو بديل رائع لطرق المعالجة الأكثر تكلفة [6]. ومع ذلك، فإن مواد الكربون المسامية النقية التي يسهل إختراقها هي مقيدة بقدرتها غير الكافية على التجدد الإمتزاز [9].

### ★ الزيوليت :

الزيوليت عبارة عن مواد مازة ذات هيكل عظمي بلوري ألومينوسيليكات ثلاثي الأبعاد. نظراً لشكله المميز، فإن بنيته الشبكية المفتوحة تسهل الوصول إليها مصنوعة من التجاوير والقنوات التي تعطى خصائص المميزات. ذو قدرة تبادل أيوني عالية ومساحات سطحية محددة عالية نسبياً، كما أنه يمتاز بانتقائية جيدة. لذلك أصبح إستخدام الزيوليت على نطاق واسع كمواد بديلة في المجالات التي تتطلب تطبيقات الإمتزاز [14].



شكل II,21: صورة للكربون النشط

### 8- 3-II آلية الإمتزاز

الإمتزاز ناتج عن قوى كيميائية و فيزيائية و ذلك في حالة الإمتزاز الصلب و السائل وهذا يميز لنا عدة آليات للإمتزاز نذكر منها :

### 1. 8- 3-II قوى فاندرفالس

تجاذب ثنائي القطب يحدث بين الذرات أو الجزيئات نتيجة للإضطرابات الكهربائية الضعيفة. هذا النوع من التجاذب ضروري لإمتصاص الأنواع العضوية.

### 2. 8- 3-II قوى كولوم

القوة الكهروستاتيكية التي تنتج بين سطح مشحون ونوع شحنة معاكس. قد ينتج عن شحنة السطح من خلال الإستبدال المتماثل أو البروتون أو نزع البروتونات لمجموعة وظيفية السطح تحت تأثير pH. يظهر هذا النوع من القوى في المقام الأول خلال الجزيئات العضوية المتأينة وعمليات إمتزاز الأيونات غير العضوية.

## 3-II-3-8 الروابط الهيدروجينية

عبارة عن روابط تنتج بين الجزيئات، حيث تحدث بين ذرة من الهيدروجين وذرة كهروسالبية (Cl ، S ، F ، O) [84].

## 3-II-9 مجالات تطبيق الإمتزاز

تطبيقات الإمتزاز كثيرة ومتنوعة ويمكن الإستشهاد ببعض الأمثلة:

- معالجة الهواء المحتوي على مركبات عضوية متطايرة.
- إزالة الروائح الكريهة وتنقية الغاز وتجفيف.
- إسترجاع المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي.
- تكرير المنتجات البترولية.
- تغيير لون السوائل.
- إستعادة عملية التخمير للهدبيات المتطايرة والكحول.
- طريقة كروماتوغرافيا الغاز للتجزئة، والتي تعتمد على الإختلافات في المعدلات التي ترتبط بها المركبات المختلفة بمادة ماصة معينة [76].

## 3-II-10 إيزوتارم الإمتزاز

في الإيزوتارم يتم رسم التركيز المتبقي للمذاب في المحلول عند التوازن  $C_e$  مقابل سعة الإيزوتارم  $q_e$ . من خلال تغيير الإعدادات التجريبية المتماثلة، يتم تحقيق توزيع التوازن للممتز بين المرحلتين الصلبة والسائلة. يتم حساب سعة الإمتزاز بإستخدام تركيز المذاب المتبقي في المحلول [25]. وفقا لمعادلة توازن الكتلة (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

حيث:

- $q_e$ : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).
- $C_0$ : تركيز المذاب الأولي (mg/l).
- $C_e$ : تركيز التوازن للمذاب (mg/l).
- $V$ : حجم المحلول (l).

يمكن تقسيم الغالبية العظمى من الإيزوتارم إلى أربعة فئات. ومع ذلك ، لا يزال من الممكن العثور على إختلافات لكل نوع من أنواع الإيزوتارم التي تمثل مجموعات تقليدية من الإيزوتارم.

\* الإيزوتارم C :

يحدد الفصل المستمر للمحلول من الركيزة حتى نقطة هذه الفئة من الإيزوتارم. يوضح الخطي أن عدد المواقع المجانية يظل ثابتا طوال فترة الإمتزاز. يشير هذا إلى أن المواقع تم تطويرها عن طريق الإمتزاز. هذا يعني أن الإيزوتارم لهذه الفئة يتم الحصول عليها عندما يتم فتح المسام المغلقة مسبقا بواسطة المذيب [74].

\* الإيزوتارم L :

تميز هذه الفئة L بتقعر موجه نحو الأسفل بتركيزات منخفضة في المحلول وهو ما يتوافق مع إنخفاض في عدد المواقع المجانية مع تقدم الإمتزاز. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون قوى التجاذب بين الجزيئات التي يتم إمتزازها ضعيفة. كثيرا ما ترى عندما يتم إمتزاز الجزيئات أفقيا، مما يقلل من جاذبيتها الجانبي.

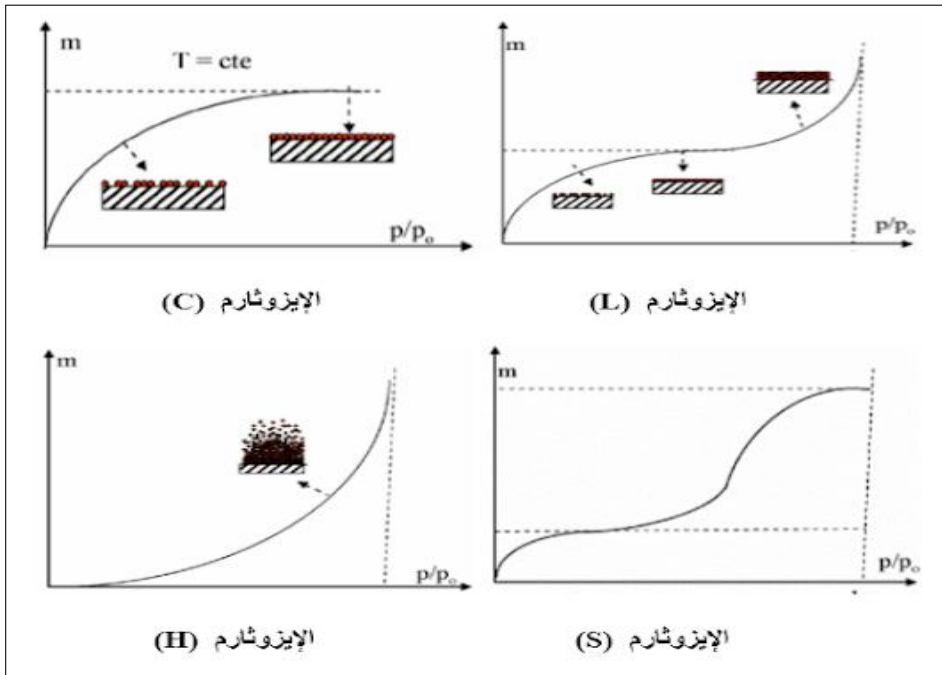
يمكن رؤيتها أيضا عندما يتم إمتزاز الجزيئات عموديا وعندما يكون هناك القليل من المنافسة على الإمتزاز بين المذيب والمحلول. في هذه الحالة يجعل الإمتزاز القوي للجزيئات العازلة تفاعلات الآثار الجانبية ضئيلة [74].

\* الإيزوتارم H :

يكون القسم الأول من الإمتزاز عموديا تقريبا وتبدو كمية الإمتزاز كبيرة عند تركيز الصفر تقريبا من المذيب في المحلول. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون هناك إتصالات قوية بين المادة المازة وسطح المادة الممتزة الصلبة قوية جدا. ينظر أيضا إلى درجة حرارة الفئة H أثناء إمتزاز المذيبات أو البوليمرات التي تم إنشاؤها من جزيئات المحلول [74].

## \* الإيزوتارم S :

تظهر الإيزوتارم في هذه الفئة، عند التركيز المنخفض تقعرًا مواجهًا لأعلى. تعمل الجزيئات الممتزة على تعزيز الجزيئات الأخرى. هذا بسبب الجزيئات التي تجذب بعضها البعض بواسطة قوى فاندرفالس، من ناحية، عندما تكون جزيئات الذائبة الممتزة عموديا كما هو الحال مع الجزيئات مع مجموعة واحدة وظيفية ومن ناحية أخرى، عندما تكون الجزيئات في منافسة الإمتزاز قوي مع المذيب [74].



شكل II.22: صورة تعبر على المنحنيات الأربعة لإيزوتارم الإمتزاز

## II-3-11 نماذج الإمتزاز

## II-3-11-1 نموذج لانغمير

يفترض أن الإمتزاز موضعي في المواقع التي يُعتقد أنها متطابقة من حيث الطاقة، ويمكن لهذه المواقع ربط جزيء واحد فقط من المحلول (إمتزاز أحادي الطبقة) بدون تأثيرات التفاعلات الجانبية والعوائق الفراغية بين الجزيئات الممتزة. وفقا لانغمير، يمكن لجميع الذرات الموجودة على سطح المادة الصلبة أن تتفاعل كيميائيا وبشكل مستقل مع الجزيئات الممتزة. يُعتقد أن سطح المادة الممتزة موحد ولا يوجد إنتقال محلول على طول سطح المادة الصلبة [83]. يتم التعبير عن المعادلة اللاحقة لنموذج

لانغمير في المعادلة (2):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

يتم التعبير عن النموذج أيضا بالمعادلة الخطية (3):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

حيث:

$q_m$ : قدرة الإمتزاز القصوى (mg/g).

$K_L$ : ثابت لانغمير (l/mg).

$C_e$ : تركيز توازن المادة الممتزة في المحلول (mg/l).

$q_e$ : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).

## II-3-11-2 نموذج فراندليش

في عام 1926، أنشأ فراندليش الإيزوتارم عالي الكفاءة يمكن تطبيقه بنجاح لإمتزاز الغازات، ولكنه كان يستخدم بشكل أساسي في الإمتزاز في المحلول. ومع ذلك، فقد وجد أن آلية هذه العملية معقدة للغاية بسبب عدم تجانس السطح، مما يجعل إمتزاز الحرارة متغيرا. نظرا لوجود عيوب هيكلية مختلفة في مادة الإمتزاز، لا يمكن القول بأن جميع مواقع الإمتزاز متطابقة في هذه الحالة [74].

يتم التعبير عن نموذج فراندليش بالمعادلة اللاخطية التالية (4):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

وأيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية (5):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

حيث:

$q_e$ : كمية الممتزات عند التوازن (mg/g).

$K_F$ : ثابت فراندليش (l/mg).

$C_e$ : تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/l).

$n$ : عامل يصف نوع الإمتزاز.

### 3-II- 3. 11- نموذج تمكين

تعتمد درجة حرارة تمكين على إفتراض أنه مع زيادة معدل إسترداد السطح الصلب، يتم ملاحظة إنخفاض حرارة الإمتزاز خطيا. معادلة تمكين التي تم تطويرها لحالة إمتزاز الغاز على المواد الصلبة ثم طبقت على المرحلة السائلة [74]. تم كتابة درجة حرارة تمكين في شكل التوازن (6) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a.C_e) \quad (6)$$

أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية (7) :

$$q_e = B.lna + B.lnC_e \quad (7)$$

حيث:  $B = RT/b_T$

من خلال تحديد  $q_e$  كدالة لـ  $\ln C_e$  نحصل على خط مستقيم بالمنحدر B وننسق عند الأصل  $B.lna$  ، وهذا يسمح بتحديد ثوابت تمكين  $a$  و  $b_T$ .

$q_e$ : كمية ممتزة عند التوازن (mg/g).

$C_e$ : تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/l).

$a$  و  $b_T$ : ثوابت مميزة لنظام المازات/الممتزات (mg/g).

$R$ : ثابت الغاز (kJ/mol).

$T$ : درجة الحرارة (k).

### 3-II- 12- حركية الامتزاز

تسمح حركية الإمتزاز بتحديد الوقت اللازم للتوازن بين المادة المذابة والمادة الممتزة بتركيز مختلف [58]. كما أنها تعطي فكرة عن آلية الإمتزاز ونمط الإنتقال بين المرحلتين السائلة والصلبة، حيث تم تطوير الخواص الحركية وتطبيق عدة نماذج لوصف حركية الإمتزاز ولتحديد طبيعة التفاعلات على السطح البيني السائل والصلب [84].

### 3-II- 1. 12- النموذج الحركي من الدرجة الأولى الزائفة نموذج Lagergren

يستخدم نموذج Lagergren الحركي (Lagergren ، 1988) المعروف أيضا بإسم الترتيب الزائف الأول، لفحص السلوك الحركي لنظام الإمتزاز السائل والصلب. يوجد أدناه الشكل العام

والشكل المتكامل لهذا النموذج [78]. يعبر عنه بالمعادلة اللاخطية (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

والمعادلة الخطية لنموذج Lagergren موضحة في (9):

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-K_1 \cdot t}) \quad (9)$$

$q_e$  من الإنحدار والإعتراض للمخطط الخطي للسجل  $(q_e - q_t)$  مقابل  $t$  ووحدته  $(mg/g)$ .  
حيث:

$q_t$ : كمية المادة الممتازة عند الزمن  $t$  ووحدتها  $(mg/g)$ .

$q_e$ : قدرة الإمتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات  $(mg/g)$ .

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

$t$ : وقت الإتصال  $(min)$ .

## 3-II- 12- 2. النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة نموذج Macka et Ho

في التحقيقات الكيميائية التي تنطوي على الترابط الكيميائي بين أيونات المعادن والمجموعات الوظيفية الممتازة، يتم إستخدام النماذج الحركية من الدرجة الثانية. إقترح Ho و Mckay عام 1999 المنعكس الحركي الزائف من الدرجة الثانية [86]. ويتم التمثيل هذا النموذج بالمعادلة (10):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

وتكامل هذه المعادلة موضح في المعادلة (11)

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 t} \quad (11)$$

حيث:

$q_t$  و  $q_e$ : هي كمية المادة الممتازة عند التوازن، عند الزمن  $t$  على التوالي  $(mg/g^{-1})$ .

$k_2$ : ثابت معدل الإمتزاز لنموذج الدرجة الثانية الزائفة  $(g/mg \cdot min)$ .

$t$ : وقت الاتصال  $(min)$ .

### 13- 3-II نموذج إنتشار داخل الجسيمات

ظاهرة الإمتزاز التي يتحكم فيها إنتشار داخل الجسيمات تصل بسرعة إلى حالة التوازن، ولكن بسبب التباطؤ يمكن أن يستمر لفترات طويلة جدا بالنسبة للممتازات الصغيرة. إنتشار الجسيمات في هذه الهياكل له أبعاد قريبة من قطر الجسيمات السائلة [78]. بدلا من وقت الإتصال، تتغير الإمتزازية بشكل متناسب تقريبا مع  $t^{1/2}$  [77] ومعادلاته كالاتي (12 ، 13).

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (12)$$

$$t^{1/2} = 0.03r_0^2/D_p \quad (13)$$

حيث  $k_{id}$ : ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات ( $mg/g.min^{-1}$ ) ويمكن حسابه من منحدر المعادلة الخطية للقطعة  $q_t$  مقابل ( $t^{1/2}.D_p$ ) هي قيمة معامل الإنتشار في ( $cm^2/s$ ).

### 14- 3-II دراسة الديناميك الحرارية

ترتبط الديناميك الحرارية لعملية الإمتزاز إرتباطا وثيقا بدرجة الحرارة في إمتزاز أيونات المعادن. غالبا ما يمكن إستخدام عمليات الإمتزاز الطاردة للحرارة أو المازة للحرارة لشرح الطابع الديناميكي الحراري لإمتزاز المعادن الثقيلة على مادة مازة رخيصة الثمن، يحدث الإمتزاز الطارد للحرارة عندما ينخفض معدل الإمتزاز مع درجة الحرارة، بينما يحدث الإمتزاز الماز للحرارة عندما يزداد معدل الإمتزاز مع زيادة درجة الحرارة. الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$ ، المحتوى الحراري  $\Delta H^\circ$ ، والإنتروبيا  $\Delta S^\circ$  ثلاث عوامل ديناميكية حرارية تستخدم كثيرا لتحليل سلوك نظام الإمتزاز الديناميكي الحرارة [86]. يتم إستخدام المعادلات (14 ، 15 ، 16) :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

حيث:

$\Delta G^\circ$ : التغيير في الأنتالبي الحرة ( $kJ/mol$ ).

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

$\Delta H^\circ$ : التغيير في الأنطالي ( $KJ/mol$ ).

$R$ : ثابت الغاز المثالي ( $8.314 \times 10^{-3} KJ/mol.k$ ).

$T$ : درجة الحرارة ( $K$ ).

إذا كان تغير  $(\Delta H^\circ > 84(KJ/mol))$ ، يشار إلى عملية الإمتزاز عادة بإسم الإمتزاز الفيزيائي. وكما دة كيميائية عندما يكون التغير في المحتوى الحراري بين 84 و  $(420(KJ/mol))$ ، تحدث عملية الإمتزاز. كما يُشار إلى الإمتزاز الطارد للحرارة بالقيمة السلبية والماز للحرارة بالقيمة الإيجابية لـ  $\Delta H^\circ$  [86]. إلا أن عملية الامتزاز تلقائية وديناميكية حرارية ممكنة في جميع درجات الحرارة عندما يكون  $\Delta G^\circ$  سالبا. أكدت القيمة السالبة لـ  $\Delta S^\circ$  إلى انخفاض العشوائية أثناء عملية الإمتزاز، بينما تشير القيمة الموجبة لـ  $\Delta S^\circ$  زيادة العشوائية في الواجهة الصلبة والسائلة أثناء عملية الإمتزاز [78].

III

## طرق وأجهزة

## 1-III مقدمة

أجريت جميع التجارب الخاصة بهذا العمل البحثي في 3 مخابر رئيسية هم: مخبرين (4) و (8) بكلية العلوم الدقيقة ومخبر (5) بكلية العلوم والتكنولوجيا جامعة الوادي.

ينقسم هذا الفصل إلى قسمين رئيسيين، يمكن تلخيص كل منهما على النحو التالي:

\* يعرض القسم الأول تحضير المركب الحيوي Cs-Benz/Cly، يشمل هذا الجزئي الحيوي وظيفة قاعدة شيف (imine). يتم إنتاج هذه الأخيرة من خلال تفاعل التكثيف، كما حُضِرَ محلول الصبغة الأم (CR). علاوة عن ذلك، تم توضيح البحث عن عوامل عملية الإمتزاز المثلى حسب تصميم Box-Behnken Design.

\* بالنظر إلى القسم الثاني الذي يشرح بإيجاز الأجهزة مثل: FT-IR ، ShaKer ، UV-visible ، SEM ، XRD ، BET ، كما تضمنت تقنية pHpzc المستخدمة في هذا البحث.

## 2-III طرق

## 1- 2-III المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة

تم إستخدام عدة مواد ومذيبات كيميائية في هذا العمل والتي تتمثل في : رقائق (Cs) ، Benz ، Cly ، صبغة CR ، هيدروكسيد الصوديوم، حمض الأستيك... إلخ. والجدول (III.1) يوضح الاسم، الصيغة الكيميائية وبعض الخواص الفيزيائية :

جدول III.1: بعض الصيغ الكيميائية والخواص الفيزيائية للمواد والمحاليل الكيميائية المستعملة.

الإسم	الصيغة الكيميائية	الخواص الفيزيائية
رقائق (Cs)	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	مسحوق، متوسط الوزن الجزيئي (درجة نزع الأسيتيل $\leq 75$ )
البنزوين	$C_{14}H_{12}O_2$	بلورات بيضاء قليل الذوبان في الماء $d = 1.31g/cm^3$ ، $MW = 212.24g/mol$
البنزالدهيد	$C_7H_6O$	سائل عديم اللون أو يميل إلى الصفرة الذوبانية في الماء $695g/100ml$ $d = 1.043g/cm^3$ ، $MW = 106.12g/mol$
الكونغو الأحمر CR	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	مسحوق أحمر برونزي يذوب في الماء $d = 0.995g/cm^3$ ، $MW = 696.66g/mol$ $\lambda_{max} = 500(nm)$
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	مسحوق أبيض يذوب في الماء $d = 2.13g/cm^3$ ، $MW = 39.997g/mol$
كلوريد الصوديوم	$NaCl$	مسحوق بلوري أبيض يذوب في الماء $d = 2.16g/cm^3$ ، $MW = 58.44g/mol$
حمض الكلوريد	$HCl$	سائل شفاف عديم اللون إلى أصفر يمتزج مع الماء $d = 1.19g/cm^3$ ، $MW = 36.46g/mol$
حمض الأسيتيك	$CH_3COOH$	سائل عديم اللون يمتزج مع الماء $d = 1.05g/cm^3$ ، $MW = 60.05g/mol$
حمض الكبريتيك	$H_2SO_4$	سائل عديم اللون كامل الإمتزج مع الماء $d = 1.84g/cm^3$ ، $MW = 98.06g/mol$
الماء النقي (المقطر)	$H_2O$	خالٍ تماما من الرائحة واللون وعديم الطعم $d = 1g/cm^3$ ، $MW = 18.01528g/mol$

### 2- 2-III تحضير المادة المازة Cs-Benz/Cly

\* في بيشر تمت إذابة 1g من رقائق Cs في 50ml من محلول ( $CH_3COOH$  ، 5%) وترك مدة 6 ساعات لضمان ذوبانه بالكامل وتحويله إلى خليط متجانس على شكل هلام. بعد ذلك، تم تعديله فيزيائياً بإضافة Cly مع التحريك اللطيف لمدة ليلة كاملة. تم الحصول على مزيج Cs/Cly كما هو

## في الشكل (III.1).

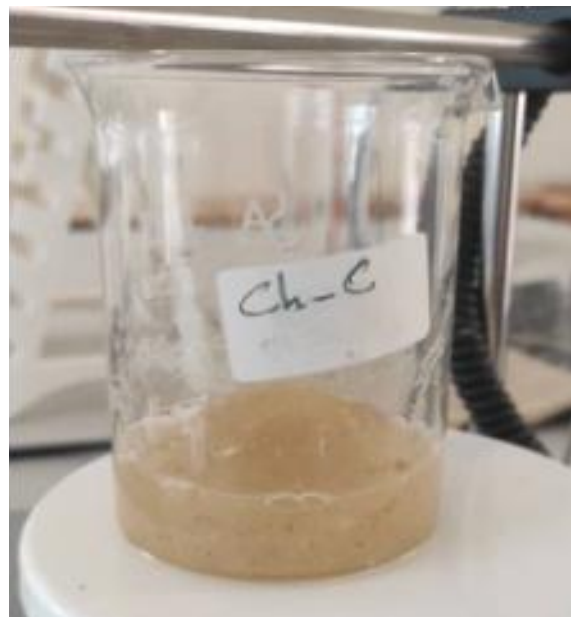
\* يؤخذ الهلام بواسطة حقنة ويسقط كقطرات في 50ml من محلول (NaOH ، 2%) يتم الحقن يدويا لتكوين خرز Cs/Cly. ثم غسل الخرز بالماء المقطر الفاتر لتجنب القلوية (NaOH) حتى أصبح متعادل ( $pH = 7$ ) كما هو مبين في الشكل (III.2).

\* تم تعديله كيميائيا وذلك عن طريق التشابك (التكثيف) بين الخرز و Benz وتمت هذه الخطوة بنقل الخرز (Cs/Cly) إلى دورق يحتوي على محلول Benz. مرتبط بجهاز التكثيف ووضع في وسط درجة حرارته  $80^{\circ}C$  لمدة 3 ساعات. هذه الخطوة مبينة في الشكل (III.3). من المهم أن نشير إلى عامل الربط المتقاطع Benz تم إنشاؤه باستخدام سلسلة من التفاعلات التي بدأت من البنزالدهيد.

\* ثم غسل الناتج النهائي المتحصل عليه (مركب Cs-Benz/Cly) (قاعدة شيف)) الموضح في الشكل (III.4) بالماء المقطر. ومرحلة أخيرة يُجفف المنتج في الفرن عند  $60^{\circ}C$  ويُطحن، تُكرر هذه المرحلة حتى الحصول على مسحوق.



شكل III.2: خرز Cs/Cly.



شكل III.1: هلام Cs/Cly.

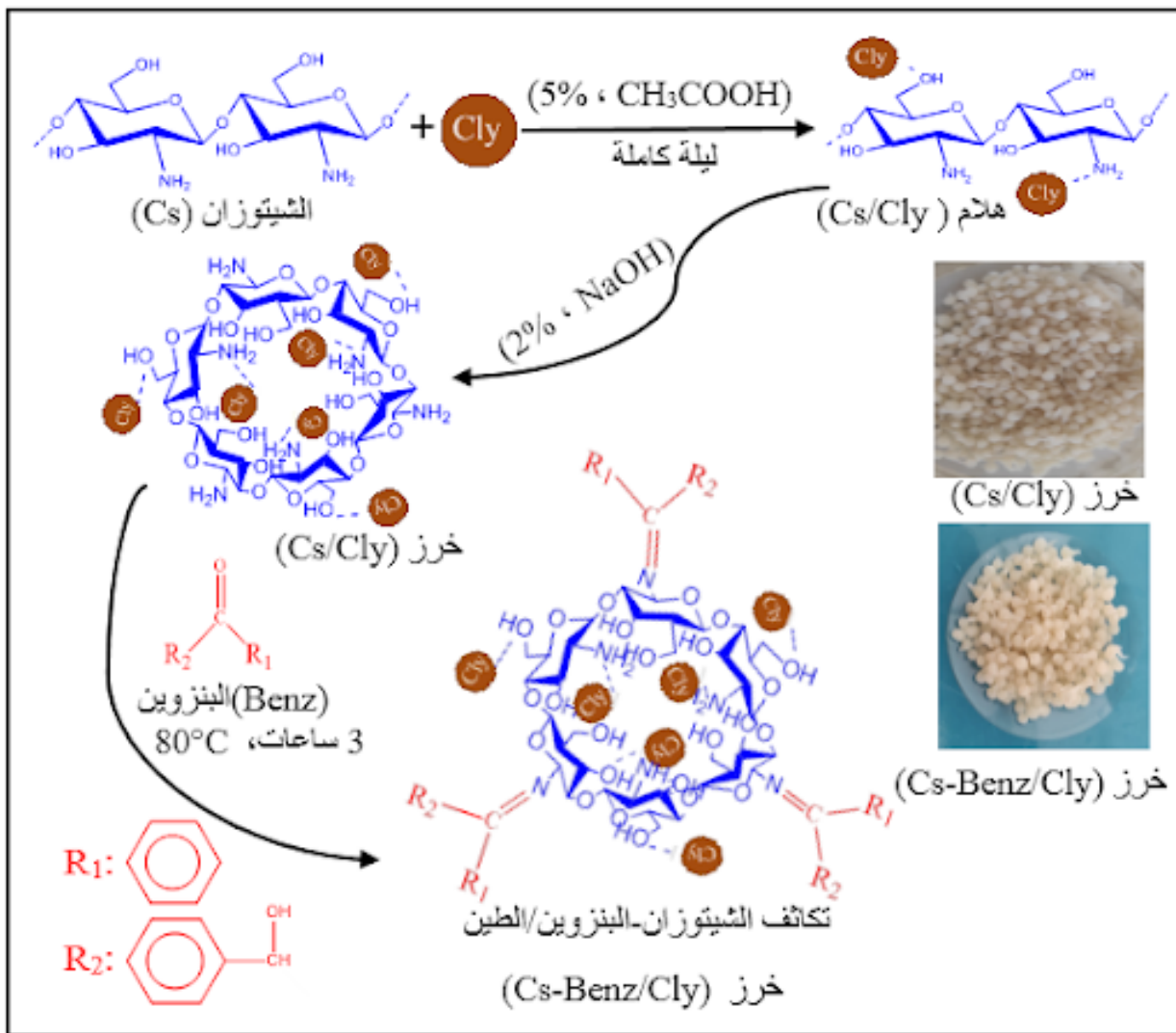


شكل III.4: خرز Cs-Benz/Cly.



شكل III.3: تكثيف Cs/Cly مع Benz.

بالنسبة إلى الغرض من المقارنة، تم تحضير المركب شيتوزان-بنزوين/طين بواسطة خلط نسبة من الطين مع الشيتوزان قبل إضافتها إلى محلول  $CH_3COOH$ ، أي 25% طين من وزن الشيتوزان والتي تم تصنيفها على أنها Cs-Benz/Cly وفي الأخير تم طحن المواد المركبة حتى الحصول على مسحوق رطب وغربلته بقطعة قماش ذات مسام رقيق للحصول على مسحوق ناعم بحجم جسيم  $\geq 250\mu m$  لتطبيقها في إزالة صبغة CR. يتم توضيح الإجراء التحضيري لخرز Cs-Benz/Cly بالشكل التخطيطي (III.5):



شكل III.5: خطوات تحضير Cs-Benz/Cly.

### III-2-3 تحضير الصبغة الأم CR

في حوالة سعتها 1000ml حضرت 1000ppm أي (1ppm = 1mg/l) من الصبغة الأم وذلك بوضع 1g من صبغة CR في ثلث كمية الماء المقطر الفاتر في الحوالة ورج إلى أن تمتزج ثم إكمال الكمية المتبقية بالماء المقطر حتى الوصول إلى خط العيار (1L) من هنا تم الحصول على المحلول المخزون (المحلول الأم). ثم تم تخفيف التركيز الأولي للصبغة الذي تم استخدامه في عملية الإمتزاز (50 – 200ppm) أي C<sub>0</sub> (50 – 200mg/L).

4- 2-III نقطة الشحنة الصفرية pH<sub>pzc</sub>

تعد منهجية Jeon و Hall إحدى الطرق التحليلية التي تحدد ما إذا كانت شحنة سطح العينة موجبة، سالبة أو صفراء. فيما يتعلق بخطوات العمل يتم سردها كالتالي:

\* تم أخذ 9 دوارق مخروطية وأضيف لكل منها 100ml من محلول (NaCl، 0.01M). ودون عليها رقم pH بداية من 3 إلى 11. في هذا الصدد، كانت قيم  $pH_i$  الأولية قد سُجّلت باستخدام جهاز pH متر.

\* يجب تعديل المحاليل وصولاً إلى رقم pH المدون على الدوارق المخروطية. من الرقم 3 إلى 6 يضاف إليه محلول (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، 0.01M) مع قياس pH إلى أن تنخفض إلى الرقم المدون على الدوارق، و 7 لا يضاف له شيء لأن  $pH(NaCl)=7$ ، مع إتباع نفس الخطوات بالنسبة للدوارق من 8 إلى 11 وذلك بإضافة محلول (NaOH، 0.01M) إلى أن ترتفع pH للرقم المكتوب على هذه الدوارق. ثم أضيف 0.1g من المادة المازة (Cs-Benz/Cly) لكل محلول.

\* توضع العينات في جهاز خلاط حمام شاكر وتترك تحت الرج مدة 24 ساعة عند 100rpm. تم جمع كل محلول على حدى وترشيحه بورق الترشيح. بعد ذلك تقاس قيم  $pH_f$  النهائية للمحاليل باستخدام جهاز pH متر.

\* إنطلاقاً من  $pH_i$  الابتدائية و  $pH_f$  النهائية للمحاليل المدروسة تحسب  $\Delta pH$  حسب العلاقة  $(\Delta pH = pH_f - pH_i)$ .

\* يرسم المنحنى  $\Delta pH = f(pH_i)$  حيث تكون نقطة  $pH_{pzc}$  هي نقطة تقاطع المنحنى مع خط مستقيم pH.

## 5- 2-III تصميم التجربة

من أجل تحديد العناصر المؤثرة الأساسية في نطاق العمل تم إجراء إختبار أولي. بعد ذلك، تم استخدام BBD كطريقة إحصائية ورياضية لتحسين مدخلات للتوليف والإمتزاز. مثل الكمية المازة، pH المحلول، وقت الإتصال ودرجة الحرارة. سحب صبغة CR كرد فعل. تم استخدام برنامج Stat-Ease Design-Expert (الإصدار 13). الجدول (III.2) يوضح مستوى التجربة (القيمة الكبرى والصغرى) للعوامل المستقلة، بالإضافة إلى رمزها CS-Benz/Cly.

جدول III.2: المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها.

الرمز	الإسم	الوحدة	القيمة الصغرى	القيمة الكبرى
A	كمية المازة	g	0.06	0.1
B	pH		4	10
C	درجة الحرارة	°C	30	60
D	الزمن	min	10	30

بيانات التجربة لعملية إزالة صبغة CR مبينة في الجدول (III.3) تمت إضافة 100ml من محلول صبغة CR ( $50\text{mg/l} = 50\text{ppm}$ ) إلى دورق مخروطي حجمه 250ml به 0.1g من Cs- (Benz/Cly) ونقله لخلاط حمام شاكر المائي للرج. يُوقَّف الجهاز كل مدة زمنية معينة وتأخذ 3ml من المحلول إلى جهاز مقياس الطيف المرئي من أجل قياس إمتصاصيته وذلك بعد تثبيت قيمة الطول الموجي  $\lambda = 500\text{nm}$ . تم تحديد الإزالة ( $R\%$ ) من خلال المعادلة (1).

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

حيث:

$A_0$ : الإمتصاصية الابتدائية لصبغة CR.

$A$ : إمتصاص المحلول المتحصل عليه عند الإيزان .

جدول III.3: مصفوفة BBD ذات 4 متغيرات تجريبية وبيانات إزالة اللون CR بواسطة CS- (Ben/Cly)

الإزالة (%)	الزمن (min)	درجة الحرارة (°C)	pH	الكمية المازة (g)	التجربة
81.813	20	45	4	0.06	1
89.878	20	45	4	0.1	2
63.099	20	45	10	0.06	3
86.663	20	45	10	0.1	4
42.909	10	30	7	0.08	5
74.064	10	60	7	0.08	6
59.620	30	30	7	0.08	7
96.468	30	60	7	0.08	8
51.660	10	45	7	0.06	9
86.715	10	45	7	0.1	10
67.843	30	45	7	0.06	11
96.046	30	45	7	0.1	12
69.794	20	30	4	0.08	13
54.085	20	30	10	0.08	14
96.731	20	60	4	0.08	15
87.506	10	60	10	0.08	16
40.168	20	30	7	0.06	17
61.781	20	30	7	0.1	18
88.086	20	60	7	0.06	19
86.663	20	60	7	0.1	20
77.543	10	45	4	0.08	21
56.562	10	45	10	0.08	22
88.613	30	45	4	0.08	23
90.722	30	45	10	0.08	24
74.749	20	45	7	0.08	25
71.059	20	45	7	0.08	26
79.652	20	45	7	0.08	27
70.479	20	45	7	0.08	28
68.898	20	45	7	0.08	29

## III-2-6 دراسة التركيز

من BBD تم إجراء 29 تجربة من أجل العثور على أفضل ظروف التشغيل التي تؤدي إلى إزالة أعلى نسبة من CR. تم تسجيل نتائج BBD في الجدول (III.3)، وأعلى إزالة CR (96.731%) تم تسجيلها في التجربة 15 عند أفضل ظروف التشغيل التالية: الكمية المازة 0.08g، pH المحلول 4، درجة الحرارة 60°C، ووقت التلامس 20min. تم اعتماد هذه الظروف على إمتزاز صبغة CR في وضع الدفعات بتركيز صبغة أولي (50–200mg/l) ووقت الإتصال. الكمية (mg) من (CR) الممتزة بواسطة Cs-Benz/Cly (g) عند التوازن. تم حسابها من خلال المعادلة (2).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

حيث:

$q_e$ : هي سعة الإمتزاز (mg/g).

$C_0$ : التركيز الأولي للصبغة في محلول مائي (mg/l).

$C_e$ : تركيز الصبغة في محلول مائي عند التوازن (mg/l).

$V$ : حجم محلول الصبغة (l).

$W$ : كمية المادة المازة (g).

### 3-III الأجهزة

من أجل توصيف المركبات التي تم تحضيرها في هذه الدراسة، تم استخدام أجهزة من داخل الجامعة من بينها: FT-IR ، Shaker ، UV-visible ، XRD ، SEM. ومن خارج الجامعة جهاز .BET

#### 1- 3-III مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء FT-IR

هو جهاز تحليل طيفي يستخدم في الكيمياء الحديثة لتحديد تركيب المركبات العضوية والغير عضوية. كما أن له مكونات عديدة نذكر الأساسية منها: المصدر الضوئي (أشعة ليزر)، مرآة تدويرية ومشعة، خلية العينة، الكاشف وجهاز كمبيوتر. يعمل جهاز المطيافية الفورية للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) من خلال توجيه شعاع من الضوء على عينة المادة المطلوب تحليلها. يعتمد عمل الجهاز على التفاعل ما بين الإشعاع الكهرومغناطيسي من طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والمركب الذي يراد تحليله وذلك بتبرير الأشعة الكهرومغناطيسية الإشعاعية من مصدر الضوء عبر مرآة ومشعات وترتد من العينة، حيث تفاعل الإشعاع مع المركبات الكيميائية في العينة ويحتوي هذا التفاعل على معلومات حول تركيب المركب ثم تمرر الإشارة الناتجة عن هذا التفاعل إلى الكاشف الذي يقوم بتحويل الإشارة إلى إشارة كهربائية ترسل إلى الكمبيوتر الذي يحولها إلى طيف الأشعة تحت الحمراء النهائي [87].



شكل III.6: جهاز الأشعة تحت الحمراء.

### III-3-2 التحليل الطيفي UV-visible

جهاز UV-visible من أهم الأجهزة المستخدمة في مجال التحليل الكيميائي والحيوي لقياس تراكيز المواد المختلفة لمحاليل مائية وغيرها من المواد، للجهاز عدة مكونات رئيسية هي: مصدر الإضاءة، الترتيب البصري، الكشاف وجهاز كمبيوتر. يعتمد عمل جهاز UV-visible على قدرة المادة المراد قياس تركيزها على إمتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي في مدى الأشعة فوق البنفسجية، المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء وعند مرور الإشعاع الضوئي مصدر الإضاءة بالمادة فإن بعض الإشعاع يتم إمتصاصه بواسطتها ويختلف هذا الإمتصاص حسب نوع المادة وتركيزها. وعند تركيزات منخفضة تمتص المادة كمية قليلة من الضوء وعند زيادة التركيز يزداد الإمتصاص ويتناسب ذلك طردياً مع قيمة التركيز. ويتم قياس هذه الكمية من الإشعاع الممتص بواسطة الكشاف الذي يتم توصيفه بجهاز الكمبيوتر الخاص بالجهاز UV-visible. يتميز هذا الجهاز بالدقة، السرعة والسهولة بالتعامل معه لقياس تراكيز المواد المختلفة للعينات الصلبة والسائلة [88].



شكل III.7: جهاز الأشعة المرئية .

### III-3-3 جهاز خلاط حمام مائي Shaker

تم تصميم حمام مائي يهتز على أساس متحكم، وتكمن المواد والأدوات المستخدمة فيه من عنصر تسخين المياه، كاشف لدرجة الحرارة، محرك تحريضي أحادي الطور، مقياس حرارة، كمبيوتر شخصي وغيرها من العناصر. يستخدم الحمام المائي لتسخين العينة في الماء عند درجة حرارة ثابتة. يتم تسخين

الماء بواسطة عنصر التسخين ويتم إستشعار درجة حرارته بواسطة مستشعر درجة الحرارة يمكن الحفاظ عليها حسب النطاق المطلوب والتحكم في عنصر التسخين في وضع التشغيل والإيقاف عن طريق تشغيل المحكم وإيقافه. حيث تضبط سرعة المحرك يدوياً بإستخدام مقياس الجهد في دائرة التحكم. ويقوم بإدخال درجة حرارة الماء المطلوبة ووقت التسخين عبر لوحة المفاتيح، ويتم عرضها على شاشة LCD. يوضح الإختبار النهائي للجهاز أن هذا الجهاز قادر على التحكم في درجة حرارة الماء المطلوبة ضمن النطاق الأمثل البالغ  $10^{\circ}\text{C}$ . يمكن أن تعمل الأداة لمدة  $30\text{min}$  على الأكثر قبل إرتفاع درجة حرارة المحرك مما يؤدي إلى إبطاء الدوران [89].



شكل III.8: جهاز خلاط حمام مائي .

### III-3-4 حيود الأشعة السينية XRD

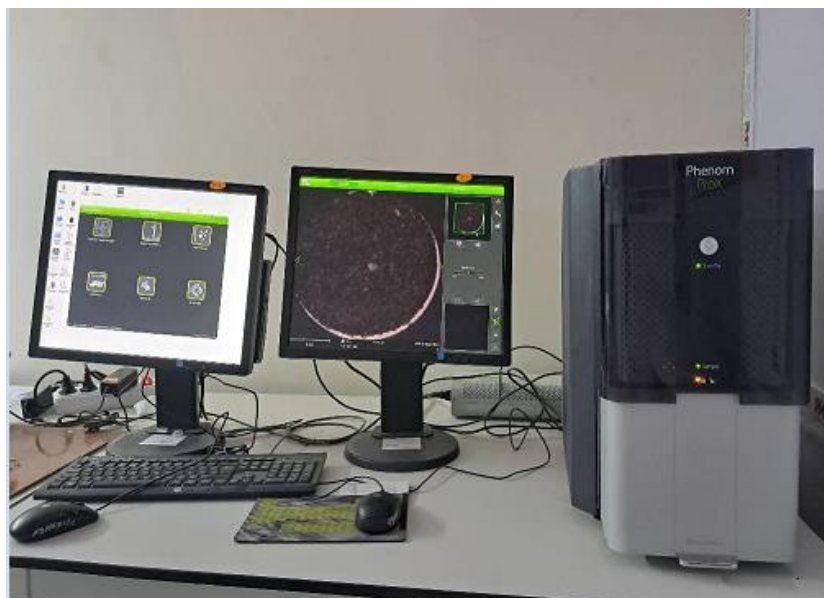
جهاز الأشعة السينية (XRD) هو أداة مهمة في تحليل تركيب المواد البلورية. وهو تقنية تصوير تجعل الهيكل الداخلي للكائن مرئياً بسبب الاختلافات الموضعية في الإمتزاز بواسطة التصوير الشعاعي لهذه الأشعة. ويتألف الجهاز من مصدر للأشعة السينية، جهاز إمداد الطاقة، حامل العينة، وكاشف الإشعاع وجهاز كمبيوتر. حيث تعتمد فكرة عمل الجهاز على إرسال شعاع سيني الذي يمر عبر العينة البلورية وعندما يصطدم الإشعاع ببنية البلورة ينتج تشتت الإشعاع في جميع الإتجاهات بزوايا معينة. يتم تحويل هذه الزوايا إلى بيانات رقمية عبر الكاشف ثم معالجة هذه البيانات لتوليد طيف الأشعة السينية النهائي عن طريق جهاز الكمبيوتر. كما يعد جهاز XRD أحد الأدوات الرئيسية في علم المواد والكيمياء الصلبة ويتم إستخدامه في العديد من التطبيقات الصناعية والبحثية [90].



شكل III.9: جهاز الأشعة السينية.

### III-3-5 المسح المجهر الإلكتروني SEM

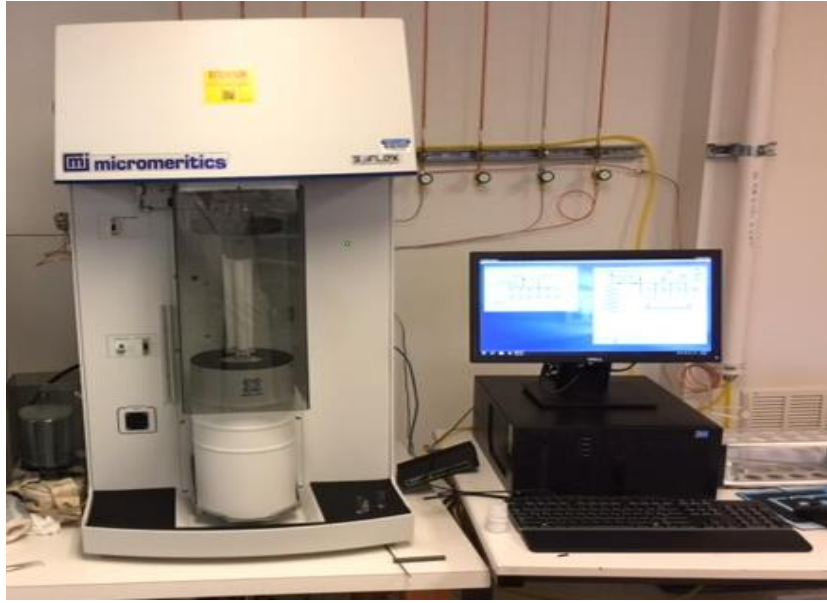
هو إحدى التقنيات المختارة والأكثر روعة لتصوير أسطح العينات. وعادة ما يستخدم جهاز SEM في علم المواد والبحث العلمي لرؤية التفاصيل الدقيقة للعينات، حيث تتكون الأجزاء الرئيسية من مصدر الإلكترونات، عدسات مغناطيسية وشاشة عرض (تتضمن كمبيوتر لجمع تحليل البيانات وبرامج تحليل البيانات). يعمل هذا الجهاز بتوجيه شعاع من الإلكترونات على العينة المراد تحليلها. يتولد هذا الشعاع من خلال مصدر الإلكترونات المنبعثة، مثل المدفع الإلكتروني. ثم يوجه الشعاع عبر نظام عدسات إلكترونية دقيقة ويتم تركيزه على العينة الموضوعة في الجهاز. عندما يصطدم الشعاع بالعينة يتفاعل مع السطح وينتج إشارات إلكترونية مختلفة. تتم معالجة هذه الإشارات الإلكترونية وتحويلها إلى إشارات بصرية أو رقمية يمكن عرضها على شاشة الكمبيوتر المتصلة بالجهاز. توفر الصورة المتحصل عليها من جهاز SEM تفاصيل دقيقة جداً عن سطح العينة، بما في ذلك الملمس والتركيب والتركيب الكيميائي والتوزيع المجهرى للعناصر [91].



شكل: III.10 جهاز المسح المجهر الإلكتروني.

### III-3-6 التحليل السطحي BET

أصبح قياس خصائص السطح أكثر أهمية بالنسبة لمجموعة متنوعة من المواد. لذلك يعتبر جهاز BET من الأدوات الرئيسية التي يستخدمها المهندسون والعلماء لتحليل سطح المواد المختلفة وتقييم خصائصها الفيزيائية والكيميائية. ويتألف هذا الجهاز من ثلاثة أجزاء مهمة: الجزء الرئيسي للأدوات (المحرك، المضخة الفراغية، الدائرة الكهربائية وجهاز القياس الإلكتروني)، الخلايا الإستنزافية ونظام التحكم. وتعتمد طريقة عمل هذا الجهاز على إمتزاز غاز النيتروجين على سطح المراد قياس خصائصها السطحية فعند تشغيله يتم تدفق الغاز إلى خلية التحليل، وإزالة الجزيئات الزائدة حتى الوصول إلى ضغط منخفض جدا. داخل هذه الخلية وبما أن النيتروجين يتميز مع السطح الصلب للمسامات الصغيرة، فإنه يمتز بخار النيتروجين على سطح العينة للمادة خلال فترة زمنية قصيرة. ومن خلال تحليل الإشارة الإلكترونية تقاس كمية النيتروجين الممتزة على السطح، كما يمكن حساب مقدار المساحة السطحية الفعلية [92].



شكل III.11: جهاز التحليل السطحي .

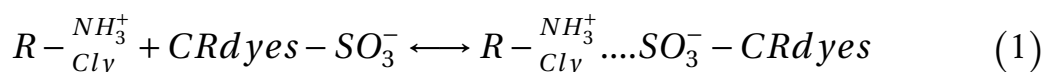
IV

## نتائج ومناقشة

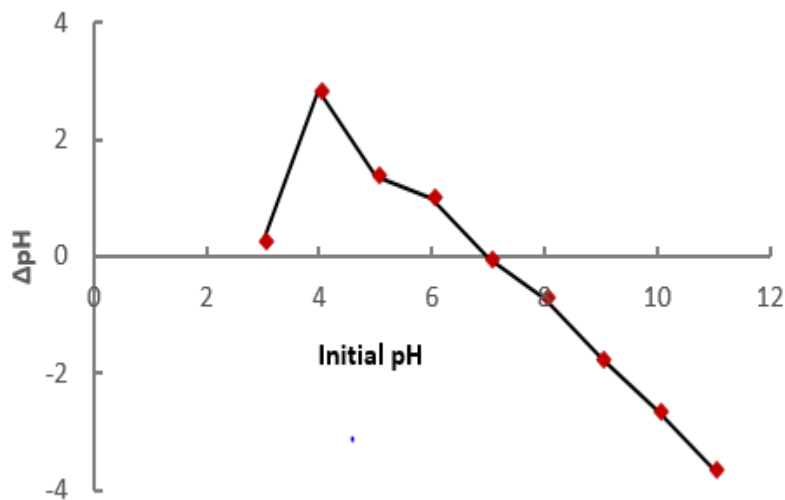
يتطرق هذا الفصل إلى نتائج ومناقشة Cs-Benz/Cly المكثف. حيث يحتوي على دراسة التوصيف والإمتزاز حسب نموذج RSM-BBD، إيزوتارم الإمتزاز، بالإضافة إلى الدراسات الحركية وكذلك الديناميك الحرارية.

#### 1-IV الشحنة السطحية (pHpzc)

يمثل الشكل (IV.1) الشحنة السطحية للمادة المازة Cs-Benz/Cly حيث يمثل  $pH$  من 3 إلى 7 نلاحظ أن السطح له شحنة موجبة، بينما من 7 إلى 11 أصبح سالبا. تم تحديد  $pHpzc$  ل Cs-Benz/Cly ليكون 7. يمكن أن يكون المستخلص من الشكل (IV.1) عند  $pH$  المحلول أعلى من  $pHpzc$  (الوسط قاعدي)، ستلاحظ إزالة ضعيفة ل CR. يمكن أن تعزى هذه الملاحظة إلى المنافسة العالية بين أنيونات الصبغة و  $OH$  الموجودة في جزء كبير من المحلول، مما يؤدي إلى التنافر. في نفس السياق، عندما يكون  $pH$  للمحلول أقل من  $pHpzc$  (وسط حمضي) سوف يكتسب الوظائف الفعالة Cs-Benz/Cly مثل  $OH$ ،  $NH_2$  و  $C=N$ . ويتحول بروتونا ( $H^+$ ) من المحلول إلى مجموعات كاتيونية مثل  $OH_2^+$ ،  $NH_3^+$ ، و  $C=NH^+$ . ينتج عن ذلك جذب إلكتروستاتيكي مكثف يمكن أن يحدث بين المجموعات الفعالة التي سبق ذكرها والشحنات الموجبة من Cs-Benz/Cly مع السلفونات السالبة ( $SO_3^-$ ) مجموعات صبغة CR كما هو موضح في المعادلة (1).



حيث: R هي Cs-Benz/Cly.



شكل 1: Cs-Benz/Cly ل pHpzc IV.1

## 2-IV تحليل نموذج BBD

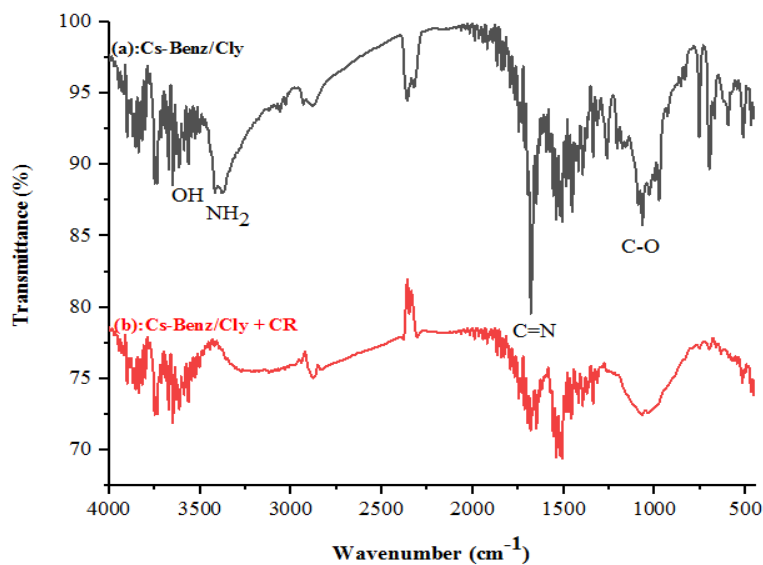
تم اعتماد نموذج BBD لتصميم نتائج 29 تجربة في الجدول (III.2) لتحقيق تأثيرات العوامل التي تؤثر على كفاءة إزالة الصبغة. تم اعتماد نهج للدراسات لنموذج إستجابة مخرجات BBD التي تم تأسيسها من الكمية المازة (A) ، pH المحلول (B) ، درجة الحرارة (C) ووقت الإتصال (D). بالإضافة إلى فحص البيانات التجريبية لإزالة اللون CR من خلال جدول (IV.1) الذي يمثل تحليل التباين (ANOVA) لأجل تحديد العوامل المتداخلة المهمة وذلك اعتماداً على قيمة ( $p < 0.05$ ). وفقاً للنتائج المتحصل عليها في الجدول (IV.1)، تم فحص العوامل المؤثرة في تجارب الدفعات على إزالة اللون CR. حيث تم تسجيل من ذات الجدول قيمة F لنموذج BBD 15.65، بينما كانت قيمة  $p > 0.0001$ . كما أستنتج أن جميع العوامل المتداخلة وهم ، AB ، AC ، BC ، BD و CD. غير مهمة لأن جميع قيم ( $p > 0.05$ ).

جدول IV.1: تحليل التباين (ANOVA) لإزالة صبغة CR.

الملاحظة	قيمة p-	قيمة F-	متوسط المربعات	درجة الحرية df	مجموع المربعات	المصدر
مهم	< 0.0001	15.65	476.96	14	6677.44	نموذج
مهم	< 0.0001	36.21	1103.56	1	1103.56	A- الكمية المازة
مهم	0.0040	11.82	360.09	1	360.09	pH-B
مهم	< 0.0001	110.65	3372.15	1	3372.15	C- درجة الحرارة
مهم	< 0.0001	33.00	1005.75	1	1005.75	D- الزمن
غير مهم	0.1822	1.97	60.05	1	60.05	AB
غير مهم	0.0557	4.35	132.66	1	132.66	AC
غير مهم	0.5448	0.3815	11.74	1	11.74	AD
غير مهم	0.5664	0.3449	10.51	1	10.51	BC
غير مهم	0.0552	4.37	133.29	1	133.29	BD
غير مهم	0.6142	0.2659	8.10	1	8.10	CD
	0.5657	0.3461	10.55	1	10.55	A <sup>2</sup>
	0.0087	9.27	282.50	1	282.50	B <sup>2</sup>
	0.0833	3.48	105.99	1	105.99	C <sup>2</sup>
	0.9346	0.0070	0.2127	1	0.2127	D <sup>2</sup>
			30.48	14	426.66	المتبقي
	0.2811	1.90	35.24	10	352.41	خطأ في النموذج
			18.56	4	74.25	الخطأ الناتج عن الجرب
				28	7104.10	التصحیح العام

### 3-IV التحليل الطيفي FT-IR

تم تحديد المجموعات الوظيفية الأساسية لـ Cs-Benz/Cly قبل وبعد إمتزاز صبغة CR باستخدام تحليل FT-IR، كما هو موضح في الشكل (IV.2) حيث يبين الطيف a بعض النطاقات:  $3550\text{cm}^{-1}$  ،  $3379$  ،  $3070$  ،  $2870$  ،  $2348$  ،  $1472$  ،  $1057\text{cm}^{-1}$ . وهي تنسب إلى المجموعات أو الروابط التالية على التوالي:  $OH$  ،  $-NH_2$  ،  $C-H$  ،  $C-H$  ،  $Cly$  ،  $N-H$  ،  $C-O$ . تظهر الذروة عند  $1676\text{cm}^{-1}$  وظيفة  $C=N$  imine والتي تمت من خلال عملية التكثيف بين المجموعات الأمينية من Cs ومجموعات الكربونيل من Benz. بينما يظهر الطيف b تغيرات بارزة في الشدة كما نلاحظ أن هناك إختلاف واضح في النطاقات وهذا ما يؤكد نجاح عملية إقتحام الصبغة على Cs-Benz/Cly. توضح هذه الملاحظة كيف شاركت هذه المجموعات الوظيفية المحددة في إلتقاط جزيئات صبغة CR. بالإضافة إلى ذلك فإن ظهور شريط جديد عند  $1500\text{cm}^{-1}$  (تشير  $C=C$  للحلقات العطرية من صبغة CR) هو دليل آخر على تحميل صبغة CR على سطح Cs-Benz/Cly.



شكل IV.2: أطياف FT-IR لـ Cs-Benz/Cly (a) ، Cs-Benz/Cly+CR (b) .

جدول IV.2: جدول إرتباط المطيافية الأشعة تحت الحمراء

النوع الدقيق للرابطة	ذروة الإمتزاز ( $cm^{-1}$ )	الرابطة
البنزوين	3550	O-H
الشيتوزان	3379	NH <sub>2</sub>
عطري	3070	C-H
الشيتوزان	2850	C-H
أكاسيد الطين	2348	Cly
إيمين	1676	C=N
عطري	1500	C=C
أمين ثانوي	1472	N-H
العمود الفقري للشيتوزان	1057	C-O

#### 4-IV حيود الأشعة السينية XRD

تم أخذ العينة إلى مخبر البيداغوجيا تابع لقسم الفيزياء بكلية العلوم الدقيقة في إنتظار النتائج.

#### 5-IV المسح المجهر الإلكتروني SEM

تم أخذ العينة إلى مخبر البيداغوجيا تابع لقسم الفيزياء بكلية العلوم الدقيقة في إنتظار النتائج.

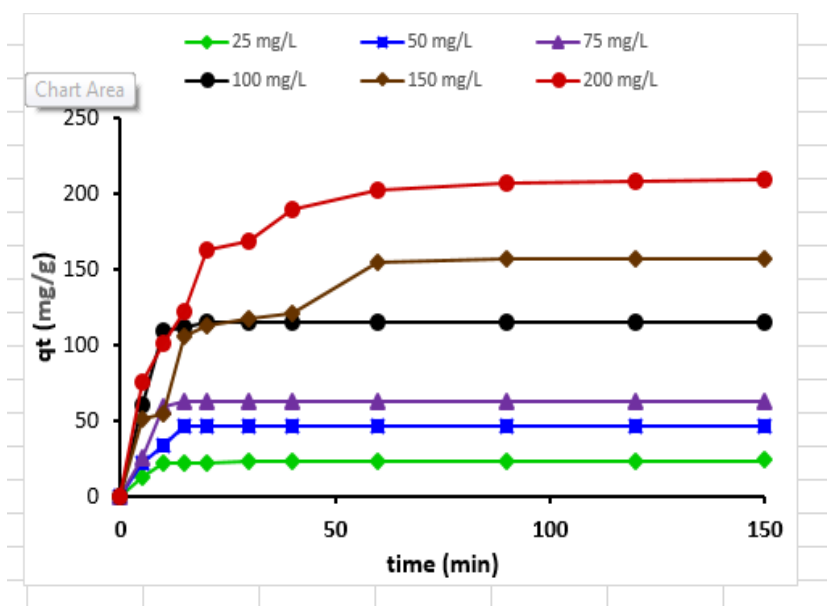
#### 6-IV التحليل السطحي BET

تم أخذ العينة إلى مخبر خارج الجامعة وفي إنتظار النتائج.

#### 7-IV دراسة الإمتزاز

تم فحص قدرة Cs-Benz/Cly لإلتقاط صبغة CR من خلال تحليل التركيز عند تراكيز مختلفة (25 – 200mg/l)، بينما عوامل التجربة الأخرى (الكمية المازة 0.08g، pH المحلول 4، T 60°C وسرعة الإهتزاز 100rpm) ظلت ثابتة. كما يوضح الشكل (IV.3) تأثير تراكيز CR الأولية

مقابل وقت الاتصال على قدرة الإمتزاز ل Cs-Benz/Cly مقابل وقت التلامس (min). نلاحظ من الشكل (IV.3) أن كمية المادة المازة Cs-Benz/Cly تزداد من 22.5 إلى 210mg/g بزيادة التراكيز الأولية لصبغة CR. من الشكل تم تسجيل قيمة المادة الممتزة للصبغة CR للأزمنة : 10min ، 15 ، 17 ، 20 ، 60 ، و 90min لمختلف التراكيز 25mg/L ، 50 ، 75 ، 100 ، 150 ، و 200mg/L على التوالي. ضف إلى ذلك قد يفسر الزيادة في الزمن إلى المدة التي تأخذها الصبغة في إقتحام السطح ل Cs-Benz/Cly من خلال مواقع الإمتزاز النشطة والتي لها دور أساسي على قدرة إمتزاز صبغة CR بواسطة المادة المازة Cs-Benz/Cly.



شكل IV.3: تأثير تراكيز صبغة الأولية CR مقابل وقت الإتصال على قدرة الإمتزاز ل Cs-Benz/Cly الظروف التجريبية (الكمية المازة 0.08g ، pH المحلول 4 ،  $T = 60^{\circ}C$  ، سرعة الإهتزاز 100rpm ،  $V = 100ml$ ).

## 8-IV إيزوتارم الإمتزاز

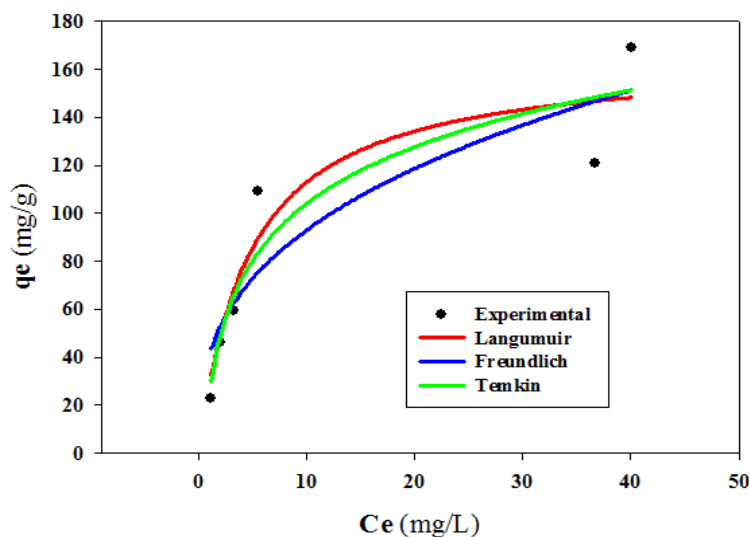
تحديد الإيزوتارم هو حقيقة أساسية لفهم عملية الإمتزاز بين الممتز والماز. لذلك، تم إعتقاد ثلاثة نماذج أساسية للإيزوتارم وهم لانغمير، فراندليش وتمكين، من أجل تحديد ملائمة بيانات إمتزاز صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly. يمكن التعبير عن المعادلات غير الخطية (2 ، 4 ، 6) لنماذج الإيزوتارم.

يتم حساب الإيزوتارم لجميع العوامل المدروسة مع تمثيل نماذجه في الجدول (IV.3) والشكل (IV.4).

وفقا للجدول (IV.3) فإن إمتزاز صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly يتبع نموذج إيزوتارم لانغمير، وهو أفضل من نماذج إمتزاز تمكين وفرندليش نظرا لإرتفاع معامل الإرتباط ( $R^2 = 0.88$ ) مقارنة بالنماذج الأخرى. تشير هذه النتيجة إلى أن الإمتزاز حدث على سطح متجانس لتشكل طبقة واحدة. علاوة على ذلك، تم تقدير سعة الإمتزاز القصوى ( $q_m$ ) بواسطة نموذج إيزوتارم لانغمير مساويا  $.165.2(mg/g)$ .

جدول IV.3: عوامل نماذج الإيزوتارم لإمتزاز CR بواسطة Cs-Benz/Cly عند  $60^\circ C$ .

قيمة	المعامل	إيزوتارم الإمتزاز
0.88	$R^2$	
0.2158	$K_L(mg/l)$	لانغمير
165.2	$q_m(mg/g)$	
0.82	$R^2$	
41.55	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$	فراندليش
2.85	$n$	
0.87	$R^2$	
2.05	$K_T(L/mg)$	تمكين
72.86	$b_T(J/mg)$	



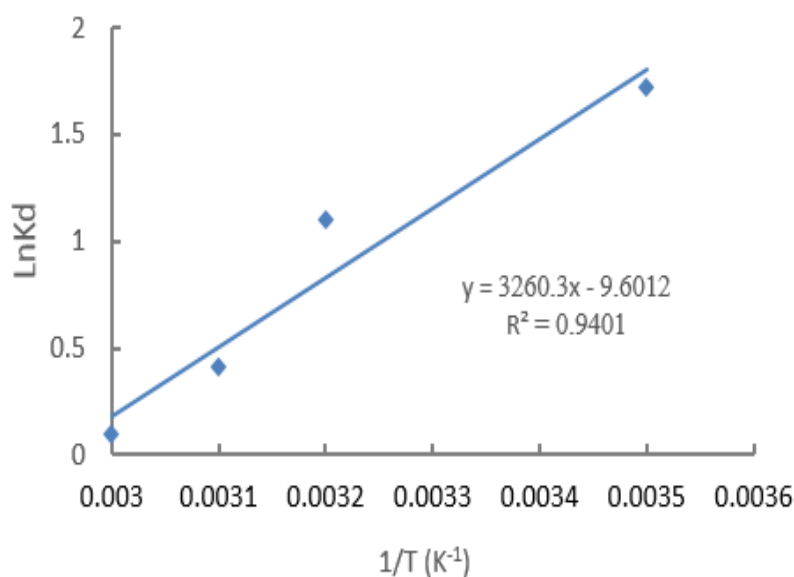
شكل IV.4: إيزوتارم الإمتزاز لصبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly. الظروف التجريبية (الكمية المازة  $pH$  المحلول 4 ،  $T = 60^\circ C$  ، سرعة الإهتزاز  $100rpm$  ،  $V = 100ml$ ).



تم سرد القيم التي تم الحصول عليها لـ  $\Delta H^\circ$  ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  في الجدول (IV.5) ، و معادلة Hoff Van't المقابلة المستخلصة من خلال رسم  $\ln K_d$  كدالة من  $1/T$  معروضة في الشكل (IV.5) .  
 بشكل عام، كانت قيم  $\Delta G^\circ$  في جميع درجات الحرارة سالبة وهذا يعني أن عملية الإمتزاز لصبغة CR على المادة المازة Cs-Benz/Cly تمت وكانت عفوية. في حين كانت قيم  $\Delta H^\circ$  لهذه العملية أيضا سالبة مما يدل على أنها طاردة للحرارة. علاوة على ذلك، تشير القيمة الإيجابية لـ  $\Delta S^\circ$  إلى زيادة العشوائية وهو ما يؤكد الإنتقال الناجح لجزيئات الصبغة نحو المادة المازة Cs-Benz/Cly.

جدول IV.5: الدراسة الديناميكية الحرارية لإمتزاز صبغة CR على Cs-Benz/Cly

$\Delta S^\circ (KJ/mol)$	$\Delta H^\circ (KJ/mol)$	$\Delta G^\circ (KJ/mol)$	$\ln K_d$	T (K)
26.94	-27.106	-0.158	0.0627	303.15
		-0.156	0.06210	313.15
		-6.386	0.5340	323.15
		-6.810	0.7022	333.15



شكل IV.5: معادلة Hoff Van't لإمتزاز صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly. الظروف التجريبية (الكمية المازة = 0.08g ، pH المحلول = 4 ،  $T = 60^\circ C$  ، سرعة الإهتزاز = 100rpm ،  $V = 100ml$ ).

v

الخاتمة

## 1-V الخلاصة

من أجل المساهمة في الحفاظ على النظم البيئية، تم إجراء هذه الدراسة لتقييم فعالية المادة الحيوية مع قاعدة شيف الأساسية وتطبيقها لإمتزاز الأصباغ من المسطحات المائية. صُنعت مادة رئيسية جديدة بنجاح كمادة مازة فعالة لإزالة صبغة CR من مياه الوسط المائي. تم تحليل هذه المادة من خلال مجموعة متنوعة من التقنيات التحليلية لتحديد التركيب الكيميائي الخاص بها. كما استخدمت نمذجة Design-Expert Stat-Ease (الإصدار 13) لتقييم دراسات المقارنة وتحسين تأثير الظروف والعوامل على عملية الإمتزاز. بالإضافة إلى ذلك، حققت هذه الدراسة أهدافها المقصودة والتي كانت على النحو التالي:

- \* تم تعديل الشيتوزان فيزيائياً من خلال دمج 25% من الطين في مصفوفته. كما تم تعديله كيميائياً من أجل تحضير المادة المازة Cs-Benz/Cly حاملة لوظيفية إيمين (قاعدة شيف).
- \* تم استخدام جميع تحليلات  $pH_{pzc}$  ، FT-IR ، ولتوصيف المركب الحيوي المذكور أعلاه من أجل تحديد خصائصه الفيزيائية والتركيب الكيميائي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أعلى كفاءة لإزالة صبغة CR بواسطة Cs-Benz/Cly هي 96.731%.
- \* تم تطبيق دراسات الإيزوتارم والنموذج الحركي والديناميك الحرارية لرصد سلوك عملية الإمتزاز ويمكن إستنتاجها من خلال القيم الموجودة المتحصل عليها لإزالة صبغة CR على سطح Cs-Benz/Cly وفقاً للشروط المذكورة سابقاً كما يلي:
- أظهرت نتائج الإيزوتارم أن نموذج لانغمير أكثر ملائمة للإمتزاز في هذه الدراسة وقيمة  $R^2$  الأقرب إلى 1 مقارنة ببقية النماذج، والحد الأقصى لسعة الإمتزاز  $q_m = 165.2 (mg/g)$  لـ Cs-Benz/Cly
- بينت الحركية أنها تتبع نموذج الدرجة الأولى الزائفة نتيجة قيم  $R^2$  أعلى و ( $q_e, cal$ ) بالقرب من ( $q_e, exp$ ) مقارنة بالدرجة الثانية الزائفة.
- الديناميك الحرارية دلت نتائجها إلى أن قيم  $\Delta G^\circ$  سالبة في جميع درجات الحرارة، القيمة السالبة لـ  $\Delta H^\circ$  تشير إلى أن عملية الإمتزاز طاردة للحرارة وقيمة  $\Delta S^\circ$  الموجبة إلى زيادة عشوائية الأنواع الممتزجة .
- \* وبالتالي تشير نتائج هذا العمل البحثي إلى أن Cs-Benz/Cly عبارة عن مادة مازة فعالة من حيث التكلفة مع إمكانية تطبيق موسع في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي.

# المصادر

- [1] S. L. Postel, "Securing water for people, crops, and ecosystems: new mindset and new priorities," in Natural Resources Forum, vol. ,27 no. .2 Wiley Online Library, ,2003 pp. ,98--89
- [2] B. . L. F. . W. H. . Y. Y. . X. S. . W. C. . R. T. P. . C. Y. He, Zhicai . Xiao, "Single-junction polymer solar cells with high efficiency . photovoltage," Nature Photonics, vol. ,9 no. ,3 pp. ,179--174 .2015
- [3] 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. ,93--68 .2013
- [4] A. Omidvar, B. Jaleh, and M. Nasrollahzadeh, "Preparation of the go/pd nanocomposite and its application for the degradation of organic dyes in water," Journal of colloid and interface science, vol. ,496 pp. ,50--44 .2017
- [5] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," Science of the total environment, vol. ,717 p. ,137222 .2020
- [6] A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review," Journal of hazardous materials, vol. ,167 no. ,3-1 pp. ,9--1 .2009

- [7] M. A. Hassaan, A. El Nemr, and A. Hassaan, "Health and environmental impacts of dyes: mini review," American Journal of Environmental Science and Engineering, vol. ,1 no. ,3 pp. ,67--64 .2017
- [8] H. Ali, W. Ahmad, and T. Haq, "Decolorization and degradation of malachite green by aspergillus flavus and alternaria solani," African Journal of Biotechnology, vol. ,8 no. ,8 .2009
- [9] W. Xiao, X. Jiang, X. Liu, W. Zhou, Z. N. Garba, I. Lawan, L. Wang, and Z. Yuan, "Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials," Journal of Cleaner Production, vol. ,284 p. ,124773 .2021
- [10] A. Abdolali, H. H. Ngo, W. Guo, J. L. Zhou, J. Zhang, S. Liang, S. W. Chang, D. D. Nguyen, and Y. Liu, "Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column," Bioresource technology, vol. ,229 pp. ,87--78 .2017
- [11] 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
- [12] V. K. Konaganti, R. Kota, S. Patil, and G. Madras, "Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly (alkyl methacrylate) s," Chemical engineering journal, vol. ,158 no. ,3 pp. ,401--393 .2010
- [13] A. Molla, Y. Li, B. Mandal, S. G. Kang, S. H. Hur, and J. S. Chung, "Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis," Applied Surface Science, vol. ,464 pp. ,177--170 .2019

- [14] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," Bioresource technology, vol. ,97 no. ,9 pp. ,1085--1061 .2006
- [15] H. Wu, Y. Wan, X. Cao, and Q. Wu, "Interlocked chitosan/poly (dl-lactide) blends," Materials Letters, vol. ,62 no. ,2 pp. ,334--330 .2008
- [16] V. Gupta et al., "Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review," Journal of environmental management, vol. ,90 no. ,8 pp. -2313 ,2342- .2009
- [17] C. P. Jiménez-Gómez and J. A. Cecilia, "Chitosan: a natural biopolymer with a wide and varied range of applications," Molecules, vol. ,25 no. ,17 p. ,3981 .2020
- [18] G. Z. Kyzas and D. N. Bikiaris, "Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review," Marine drugs, vol. ,13 no. ,1 pp. ,337--312 .2015
- [19] C. K. Pillai, W. Paul, and C. P. Sharma, "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation," Progress in polymer science, vol. ,34 no. ,7 pp. ,678--641 .2009
- [20] P. Miretzky and A. F. Cirelli, "Hg (ii) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review," Journal of hazardous materials, vol. ,167 no. ,3-1 pp. ,23--10 .2009
- [21] K. Azlan, W. N. W. Saime, and L. Liew, "Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption," Journal of Environmental Sciences, vol. ,21 no. ,3 pp. ,302--296 .2009
- [22] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, Z. Gholami, and P. Amouzgar, "Application of chitosan and its

- derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," Carbohydrate polymers, vol. ,113 pp. ,130--115 .2014
- [23] W. Sajomsang, S. Tantayanon, V. Tangpasuthadol, and W. H. Daly, ``Quaternization of n-aryl chitosan derivatives: synthesis, characterization, and antibacterial activity," Carbohydrate research, vol. ,344 no. ,18 pp. ,2511--2502 .2009
- [24] F. Zhao, D. Yao, R. Guo, L. Deng, A. Dong, and J. Zhang, ``Composites of polymer hydrogels and nanoparticulate systems for biomedical and pharmaceutical applications," Nanomaterials, vol. ,5 no. ,4 pp. --2054 ,2130 .2015
- [25] E. Guibal, ``Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review," Separation and purification technology, vol. ,38 no. ,1 pp. -43 ,74- .2004
- [26] Y. Bulut and H. Karaer, ``Removal of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan-g-poly (acrylic acid)/bentonite composite," Chemical Engineering Communications, vol. ,202 no. ,12 pp. ,1644--1635 .2015
- [27] S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, and J. R. Long, ``Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed mn<sup>2+</sup> coordination sites," Journal of the American Chemical Society, vol. ,130 no. ,18 pp. ,5855--5854 .2008
- [28] G. Xiao, A. Huang, H. Su, and T. Tan, ``The activity of acrylic-silicon/nano-tio<sub>2</sub> films for the visible-light degradation of formaldehyde and no<sub>2</sub>," Building and environment, vol. ,65 pp. ,221--215 .2013

- [29] A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, "Hybrid inorganic--organic mesoporous silicates—nanoscopic reactors coming of age," Advanced materials, vol. ,12 no. ,19 pp. ,1419--1403 .2000
- [30] Z. Yang, J. Shen, N. Jayaprakash, and L. A. Archer, "Synthesis of organic--inorganic hybrids by miniemulsion polymerization and their application for electrochemical energy storage," Energy & Environmental Science, vol. ,5 no. ,5 pp. ,7032--7025 .2012
- [31] A. Corma, U. Díaz, M. Arrica, E. Fernández, and Í. Ortega, "Organic--inorganic nanospheres with responsive molecular gates for drug storage and release," Angewandte Chemie, vol. ,121 no. ,34 pp. ,6368--6365 .2009
- [32] X. Zhang, M. Hejazi, S. J. Thiagarajan, W. R. Woerner, D. Banerjee, T. J. Emge, W. Xu, S. J. Teat, Q. Gong, A. Safari et al., "From 1d chain to 3d network: a new family of inorganic--organic hybrid semiconductors  $MO_3 (l) \times (m = MO, W; l = \text{organic linker})$  built on perovskite-like structure modules," Journal of the American Chemical Society, vol. ,135 no. ,46 pp. 1717--401,407 .2013
- [33] F. Alakhras, H. Ouachtak, E. Alhajri, R. Rehman, G. Al-Mazaideh, I. Anastopoulos, and E. C. Lima, "Adsorptive removal of cationic rhodamine b dye from aqueous solutions using chitosan-derived Schiff base," Separation Science and Technology, vol. ,57 no. ,4 pp. ,554--542 .2022
- [34] R. O. Ebewele, Polymer science and technology. CRC press, .2000
- [35] J. Sebastian, T. Rouissi, and S. K. Brar, "Fungal chitosan: prospects and challenges," Handbook of Chitin and Chitosan, pp. ,452--419 .2020

- [36] J. Li, X. Tian, T. Hua, J. Fu, M. Koo, W. Chan, and T. Poon, "Chitosan natural polymer material for improving antibacterial properties of textiles," ACS Applied Bio Materials, vol. ,4 no. ,5 pp. ,4038--4014 .2021
- [37] H. CHAHRAZAD and G. SOUMIA, "Optimisation de l'extraction du chitosane par voie hydro chimique à partir des déchets des coproduits chitineux," Ph.D. dissertation.
- [38] B. T. Iber, N. A. Kasan, D. Torsabo, and J. W. Omuwa, "A review of various sources of chitin and chitosan in nature," Journal of Renewable Materials, vol. ,10 no. ,4 p. ,1097 .2022
- [39] M. Köping-Höggård, K. Vårum, M. Issa, S. Danielsen, B. Christensen, B. Stokke, and P. Artursson, "Improved chitosan-mediated gene delivery based on easily dissociated chitosan polyplexes of highly defined chitosan oligomers," Gene therapy, vol. ,11 no. ,19 pp. ,1452--1441 .2004
- [40] F. Al Sagheer, M. Al-Sughayer, S. Muslim, and M. Elsabee, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in arabian gufl," Carbohydrate polymers, vol. ,77 no. ,2 pp. ,419--410 .2009
- [41] M.-T. Yen, J.-H. Yang, and J.-L. Mau, "Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells," Carbohydrate polymers, vol. ,75 no. ,1 pp. ,21--15 .2009
- [42] G. S. Dhillon, S. Kaur, S. J. Sarma, and S. K. Brar, "Integrated process for fungal citric acid fermentation using apple processing wastes and sequential extraction of chitosan from waste stream," Industrial crops and products, vol. ,50 pp. ,351--346 .2013
- [43] P. Ramasamy, N. Subhadrappa, V. Shanmugam, and A. Shanmugam, "Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from

- cuttlebone *sepia kobsi* (Hoyle, 1885) International journal of biological macromolecules, vol. ,64 pp. ,212--202 .2014
- [44] L. Yang, X. Li, C. Lai, Y. Fan, J. Ouyang, and Q. Yong, "Fungal chitosan production using xylose rich of corn stover prehydrolysate by *Rhizopus oryzae*," Biotechnology & Biotechnological Equipment, vol. ,31 no. ,6 pp. ,1166--1160 .2017
- [45] R. Varma and S. Vasudevan, "Extraction, characterization, and antimicrobial activity of chitosan from horse mussel *Modiolus modiolus*," ACS Omega, vol. ,5 no. ,32 pp. 2020--224,230 .2020
- [46] T. Hahn, E. Tafi, A. Paul, R. Salvia, P. Falabella, and S. Zibek, "Current state of chitin purification and chitosan production from insects," Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. ,95 no. ,11 pp. ,2795--2775 .2020
- [47] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. structure, properties and applications," Marine drugs, vol. ,13 no. ,3 pp. ,1174--1133 .2015
- [48] 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
- [49] M. H. ZEMMOURI, "Le chitosane... est-il la molécule du siècle?"
- [50] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," Progress in polymer science, vol. ,31 no. ,7 pp. ,632--603 .2006

- [51] L. Xu, Y.-A. Huang, Q.-J. Zhu, and C. Ye, "Chitosan in molecularly-imprinted polymers: Current and future prospects," International journal of molecular sciences, vol. ,16 no. ,8 pp. 18 18--328 ,347 .2015
- [52] H. S. Azevedo and R. L. Reis, "Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate," .2005
- [53] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, M. H. Ibrahim, and A. Z. Abdullah, "Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads," Carbohydrate Polymers, vol. ,132 pp. ,96--89 .2015
- [54] E. Guibal, C. Milot, O. Eterradosi, C. Gauffier, and A. Domard, "Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses," International journal of biological macromolecules, vol. ,24 no. ,1 pp. ,59--49 .1999
- [55] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. Tripathi, "Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications," .2004
- [56] R. Laus, T. G. Costa, B. Szpoganicz, and V. T. Fávere, "Adsorption and desorption of cu (ii), cd (ii) and pb (ii) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent," Journal of hazardous materials, vol. ,183 no. ,3-1 pp. ,241--233 .2010
- [57] V. L. Gonçalves, M. Laranjeira, V. T. Fávere, and R. C. Pedrosa, "Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium," Polímeros, vol. ,15 pp. ,12--6 .2005
- [58] L.-X. Zeng, Y.-F. Chen, Q.-Y. Zhang, Y. Kang, and J.-W. Luo, "Adsorption of congo red by cross-linked chitosan resins," Desalination and Water Treatment, vol. ,52 no. ,42-40 pp. ,7742--7733 .2014

- [59] M. A. Hassan, A. M. Omer, E. Abbas, W. Baset, and T. M. Tamer, "Preparation, physicochemical characterization and antimicrobial activities of novel two phenolic chitosan Schiff base derivatives," Scientific reports, vol. ,8 no. ,1 pp. ,14--1 .2018
- [60] L. Wei, J. Zhang, W. Tan, G. Wang, Q. Li, F. Dong, and Z. Guo, "Antifungal activity of double Schiff bases of chitosan derivatives bearing active halogeno-benzenes," International Journal of Biological Macromolecules, vol. ,179 pp. ,298--292 .2021
- [61] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, and Z. A. AlOthman, "Parametric optimization by box--Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/zno/fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanocomposite and textile dye removal," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. ,9 no. ,3 p. ,105166 .2021
- [62] M. Monier, "Adsorption of hg<sup>2+</sup>, cu<sup>2+</sup> and zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base," International journal of biological macromolecules, vol. ,50 no. ,3 pp. ,781--773 .2012
- [63] M. Belhaddad, K. Benhamouche, N. Chibani et al., "Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevettes: étude et caractérisations," Ph.D. dissertation, Université A. mira-Béjaia, .2021
- [64] P. K. Dutta, M. Ravikumar, and J. Dutta, "Chitin and chitosan for versatile applications," Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, vol. ,42 no. ,3 pp. ,354--307 .2002
- [65] S. El Harfi, A. El Harfi et al., "Classifications, properties and applications of textile dyes: A review," Applied Journal of Environmental Engineering Science, vol. ,3 no. ,3 pp. 00,3--000 .2017

- [66] R. D. Saini, "Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water," Int J Chem Eng Res, vol. ,9 no. ,1 pp. ,136--121 .2017
- [67] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," Inorganic Chemistry Communications, vol. ,115 p. ,107891 .2020
- [68] I. Bazin, A. I. H. Hassine, Y. H. Hamouda, W. Mnfi, A. Bartegi, M. Lopez-Ferber, M. De Waard, and C. Gonzalez, "Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes," Ecotoxicology and environmental safety, vol. ,85 pp. ,136--131 .2012
- [69] Y.-H. Chiu, T.-F. M. Chang, C.-Y. Chen, M. Sone, and Y.-J. Hsu, "Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts," Catalysts, vol. ,9 no. ,5 p. ,430 .2019
- [70] A. Bafana, S. S. Devi, and T. Chakrabarti, "Azo dyes: past, present and the future," Environmental Reviews, vol. ,19 no. NA, pp. ,371--350 .2011
- [71] P. S. Vankar, "Chemistry of natural dyes," Resonance, vol. ,5 no. ,10 pp. ,80--73 .2000
- [72] S. Saxena and A. Raja, "Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues," Roadmap to sustainable textiles and clothing: eco-friendly raw materials, technologies, and processing methods, pp. -37 ,80- .2014
- [73] S. Kadolph, "Natural dyes: a traditional craft experiencing new attention," Delta Kappa Gamma Bulletin, vol. ,75 no. ,1 p. ,14 .2008
- [74] A. Khoualdi and A. A. Medjani, "Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile," .2016

- [75] D. Ayodhya and G. Veerabhadram, "A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection," Materials today energy, vol. ,9 pp. ,113--83 ,2018
- [76] A. HAMDOUN and A. SALHI, "Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant." Ph.D. dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [77] M. Med et al., "Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) Master's thesis, "الكيمياء قسم التكنولوجيا والعلوم كلية خيضر محمد جامعة (bentonite) thesis, ,2014
- [78] 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
- [79] K. Hunger, Industrial dyes: chemistry, properties, applications. John Wiley & Sons, ,2007
- [80] Z. L. Yaneva and N. V. Georgieva, "Insights into congo red adsorption on agro-industrial materials- spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption studies. a review," International Review of Chemical Engineering, vol. ,4 no. ,2 pp. ,146--127 ,2012
- [81] E. I. Yakupova, L. G. Bobyleva, I. M. Vikhlyantsev, and A. G. Bobylev, "Congo red and amyloids: history and relationship," Bioscience reports, vol. ,39 no. ,1 ,2019
- [82] V. S. Mane and P. V. Babu, "Kinetic and equilibrium studies on the removal of congo red from aqueous solution using eucalyptus wood

- (eucalyptus globulus) saw dust," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. ,44 no. ,1 pp. ,88--81 .2013
- [83] K. R. Boukhemkhem, Ali . Rida, ``Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène," Ph.D. dissertation, .2018
- [84] Y. Bentahar, ``Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Ph.D. dissertation, COMUE Université Côte d'Azur ;(2019-2015) Université Abdelmalek Essaâdi ,... .2016
- [85] B. Mebarki and R. Gomri, ``Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire," Ph.D. dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine ,1 .2017
- [86] A. . S. A. K. . J. B. . S. A. B. H. Chakraborty, Rupa . Asthana, ``Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review," International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. ,102 no. ,2 pp. -342 ,379- .2022
- [87] I. Taleb, ``Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et raman, appliquée au sérum pour le diagnostic de carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose." Ph.D. dissertation, Reims, .2013
- [88] F. Messemeche, ``Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif," Ph.D. dissertation, .2013
- [89] K. Husni, W. Wildian, and M. Yusfi, ``Rancang bangun shaking water bath berbasis mikrokontroler atmega16," Jurnal Fisika Unand, vol. ,6 no. ,1 pp. ,16--9 .2017

- [90] J. Epp, "X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization," in Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Elsevier, ,2016 pp. .124--81
- [91] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (sem) and transmission electron microscopy (tem) for materials characterization," in Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Elsevier, ,2016 pp. .43--17
- [92] M. Naderi, "Surface area: brunauer--emmett--teller (bet)," in Progress in filtration and separation. Elsevier, ,2015 pp. .608--585