



كلية الهندسة - جامعة بغداد

Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences

مجلة اتحاد الجامعات العربية للدراسات والبحوث الهندسية

جمعية كليات الهندسة
اعضاء اتحاد الجامعات العربية

تطعيم O- كربوكسي متيل كيتوزان بأكريل النتريل ودراسة بعض خواصه وتطبيقاته

محمد رضوان بظط¹، محمد يحيى زين الدين²، حسن الخميسي^{3*}¹ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب، حلب، سوريا bazat55@gmail.com² قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب، حلب، سوريا Junglee1963@gmail.com³ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب، حلب، سوريا hasan111kh@hotmail.com

* الباحث الممثل: حسن الخميسي، الايميل: hasan111kh@hotmail.com

نشر في: 30 حزيران 2021

الخلاصة: تم تحضير O- كربوكسي متيل كيتوزان أحد مشتقات الكيتوزان الهامة ودراسة عملية تطعيمه بالمونومير أكريل النتريل (AN) باستخدام كبريتات الأمونيوم والسيريوم (CAS) كمادة محرصة. تم تقييم عملية التطعيم بسحب أطراف الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR)، ومنحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لـ O-كربوكسي متيل كيتوزان قبل التطعيم ومقارنتها مع منحنيات O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم بأكريل النتريل (CMCh-g-PAN). دُرست بعض خواص O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم مثل ماء الانتفاخ والذوبانية وتم تحديد التغيرات قبل وبعد التطعيم، كما تم تقييم عملية التطعيم من خلال تحديد النسبة المئوية لفعالية عملية التطعيم GE% و النسبة المئوية لمردود التطعيم GY%. دُرست فعالية O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) من أجل تخلص مياه المصانع من بعض أنواع الأصبغة (الصبغ الأسود المباشر، الصبغ الأحمر المتبعثر)، وتبين أن له فعالية جيدة في تنقية مياه المصانع من الأصبغة السوداء أكثر من الأصبغة الحمراء. تم تحديد فعالية O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم في إزالة بعض الشوارد المعدنية (Sn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) من محاليلها عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لمدة 24 h بتركيز مختلفة لـ O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم، حُددت النسبة المئوية لإزالة الشوارد المعدنية من محاليلها وتبين أن لـ O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم فعالية كبيرة في إزالة شاردة الرصاص بالمقارنة مع بقية الشوارد، حيث تتدرج النسب المئوية للإزالة للشوارد كما يلي: $Cd^{2+} < Sn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$

الكلمات المفتاحية: تطعيم O-كربوكسي متيل كيتوزان المطعم. إزالة الشوارد المعدنية. أكريل النتريل. إزالة الأصبغة

1. المقدمة

تميزة، تنتج هذه المشتقات عن دخول زمر وظيفية في الموقع C2 عند الزمرة الأمينية أو بدخول زمر وظيفية في الموقع C6 عند الزمرة OH، وذلك وفقاً لشروط التفاعل يمكن أن نحصل على مشتقات N و O للكيتوزان أو مشتقات N و O معاً.

يمكن للكيتوزان ومشتقاته أن تدخل في تفاعلات تطعيم لسلاسل الجزيئات البوليميرية مع مونوميرات مختلفة مثل: حمض الأكريليك، متيل ميتا

كربلات والسيلوكسانات المختلفة وغيرها من المونوميرات، لتشكل معها مركبات بوليميرية مطعمة ذات بنية متفرعة قابلة للذوبان أو بنية متشابكة

قابلة للانتفاخ بالماء، تستخدم على شكل هيدروجيلات لها تطبيقات هامة في الطب والصناعات الدوائية والغذائية وصناعة مواد التجميل [11]، وقد وجد أن نواتج التطعيم لمثل هذه المركبات تكسبها العديد من الخواص الهامة مثل: الذوبانية، فعالية حيوية، فعالية مضادة للبكتيريا وللأكسدة. يستخدم الكيتوزان وبعض مشتقاته في عمليات تنقية المياه الناتجة عن المنشآت الصناعية والمصانع وغيرها، كونه يحوي زمراً وظيفية على طول السلسلة البوليميرية، بالإضافة لوجود زمر وظيفية أخرى لبعض مشتقاته مثل زمر الكربونيل والنتريل وغيرها، والتي تعمل على سحب المواد الصباغية من المياه الصناعية وتشكل معها ترابطات على شكل مركبات معقدة. تختلف فعالية الكيتوزان ومشتقاته في تخلص المياه الملوثة حسب اختلاف كتلتها الجزيئية ودرجة نزع الأستلة وكذلك حسب اختلاف بنية مشتق الكيتوزان وطبيعة الزمر الوظيفية المرتبطة على طول السلسلة البوليميرية [8]، ونظراً لكون شوارد المعادن الثقيلة من أهم الملوثات للمياه الصناعية للمنشآت ومعامل البطاريات وديباغة الجلود وبعض معامل الأدوات الكهربائية ومنشآت تلبس المعادن، لذلك كان من الضروري البحث على طرائق لتنقية

يعد الكيتوزان Chitosan بولي (1-4-β-غلوكون أمين) أو يسمى (Poly)-(GlcN) من أهم مشتقات الكيتين الحيوية (مشتق نزع الأستلة بواسطة المعالجة القلوية للكيتين) نظراً لوجود مجموعة الأمين الفعالة [3,7]. NH₂ يهدف هذا البحث إلى إمكانية دراسة عملية تطعيم كربوكسي متيل كيتوزان عند ذرة الأزوت في المجموعة NH₂ - في الموقع C₂ بمونومير أكريل النتريل، كما يهدف إلى دراسة بنية المشتقات الناتجة عنها وتحديد مواصفاتها المختلفة، وإلى دراسة تفاعلات تعديل بنية O-كربوكسي متيل كيتوزان وأثر ذلك في تغيير خواصه، مما يسهم بشكل كبير في دراسة مدى الاستفادة من هذه المنتجات ذات المنشأ الطبيعي (الكيتين والكيتوزان ومشتقاتهما) واستخدامهما في المجالات المختلفة، بالإضافة إلى دراسة بعض التطبيقات العملية لكربوكسي متيل كيتوزان المطعم بأكريل النتريل في إمكانية تنقية المياه الصناعية وتخليصها من بعض المواد الملوثة (الأصبغة، بعض الشوارد المعدنية، وغيرها.....)

2. الدراسات السابقة

تعتبر السكريات المتعددة الغلوكون أمينية ومشتقاتها المختلفة من أهم المشتقات الحيوية الأكثر استخداماً في مختلف المجالات التطبيقية والصناعية، فهي تتميز بفعالية حيوية عالية، غير سامة، قابلة للتحلل البيولوجي وسريعة التآلف مع الأنسجة الحية. [14]، يبيد الكيتوزان أهمية تطبيقية عالية بسبب وجود مجموعات وظيفية وهي NH₂- عند ذرة الكربون C₂ في البنية الجزيئية، وكذلك OH- عند ذرة الكربون C6 على طول السلسلة البوليميرية للكيتوزان، مما تكسبه القدرة للدخول في تفاعلات كيميائية متنوعة والحصول على مشتقات بوليميرية جديدة ذات خواص

- مشعر الكزاليينول, Xylenol Orange بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- HCl تركيزه 35-38% من إنتاج شركة SURECHEM PRODUCT انكلترا.

- يوديد اليوتاسيوم KI بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- اليود I₂ بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة SCP انكلترا.

- خلاص الصوديوم اللامانية 98% من إنتاج شركة HI Media Laboratories الهند.

- نترات الفضة AgNO₃ 99.9% من إنتاج شركة SCP.LTD انكلترا.

- كرومات اليوتاسيوم K₂CrO₄ 99% من إنتاج شركة HI Media Laboratories الهند.

- ثيوسلفات الصوديوم Na₂S₂O₃ 98% من إنتاج شركة HI Media Laboratories الهند.

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR من إنتاج شركة Jasco موديل PLUS 460.

- جهاز قياس مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية UV-Vis من إنتاج شركة Jasco موديل V530.

- جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) Differential Thermal Analysis من صنع شركة (Linseis 851).

- جهاز pH شركة Metrohm نموذج 744 بدقة ±0.01.

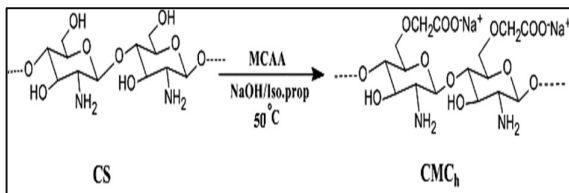
- مجفف حراري MLW يعمل حتى الدرجة 300°C.

- ميزان حساس إنتاج شركة PRECISA نموذج 160A، بدقة ±0.0001.

3.1 طريقة العمل:

3.1.1 تحضير O- كربوكسي مثيل كيتوزان:

أذبنا (10g) من الكيتوزان في حوالة ثنائية الفتحة 500ml تحوي محلول مؤلف من NaOH 13.5g المذاب في محلول ايزو بروبانول والماء (20/80) بالتدرج مع التحريك بواسطة خلاط ميكانيكي لمدة 60min، ثم أضفنا 15g من أحادي كلور حمض الخل المذاب في 20ml ايزوبروبانول بالتدرج مع التحريك، يستمر التفاعل لمدة 4h عند الدرجة 50°C تم تعديل المزيج بواسطة محلول حمض الخل (10% وزناً)، نُقي الناتج وفصل بمحلول ميثانول (70% حجماً)، ثم تم ترشيحه وغسله بالميثانول النقي على قمع بوخنر، بعدها تم تجفيفه في الفرن عند الدرجة 40°C لمدة 24h [9,19]، حيث تجري عملية كربوكسو مثيلة عند الموقع O في سلسلة الكيتوزان، ونحصل على المشتق O- كربوكسي مثيل كيتوزان



الشكل 1 : معادلة O- تحضير كربوكسي مثيل كيتوزان

المياه الصناعية من هذه الملوثات نظراً لخطورة امتصاصها من قبل النباتات وبعض الحيوانات والأسماك مما يؤدي لنقلها للإنسان وظهور أمراض عديدة ومنها بعض أنواع السرطان[12].

3. منهجية البحث

المواد والكواشف المستخدمة:

كيتوزان Poly β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose وزن الجزيئي 200 كيلو دالتون من شركة GOLDEN-SHELL BIOCHEMICAL CO.LTD الصين، ويبين الجدول (1) بعض مواصفات الكيتوزان المستخدم

الجدول 1: بعض مواصفات الكيتوزان المستخدم

نسبة نزع زمرة الاستيل	95%
اللزوجة	(50 - 200) mpa.s
الكثافة	0.82g/m
الرطوبة	8.23%

- أكريل النتريل بنقاوة 99% من شركة Panreac.

- أحادي كلور حمض الخل بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- كبريتات الأمونيوم والسيريوم (NH₄)₂SO₄.Ce (SO₄)₂.2H₂O بنقاوة 98% من شركة BDH، انكلترا.

- حمض الخل بنقاوة 99% من شركة CHEM-LAB، بلجيكا.

- حمض الأزوت بنقاوة 65% من شركة CHEM-LAB، بلجيكا.

- هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- ميثانول بنقاوة 99% من إنتاج شركة Panreac.

- ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO بنقاوة 99.8% من شركة ATOM SCIENTIFIC انكلترا.

- ثنائي مثيل فورم أميد DMF بنقاوة 99.5% من شركة TEKIM.

- كبريتات النحاس المائية CuSO₄.5H₂O بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- (EDTA) بنقاوة 99% من إنتاج شركة Scharlau.

- نترات الرصاص Pb(NO₃)₂.5H₂O بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- نترات الكاديوم Cd(NO₃)₂.4H₂O بنقاوة 99% من إنتاج شركة T.Baker.Chemical.

- كلوريد القصديري SnCl₂.5H₂O بنقاوة 99% من إنتاج شركة Merck.

- هكسامين Hexamine بنقاوة 99% من شركة BDH انكلترا.

- مشعر ميروكسيد Murexid بنقاوة 98% من إنتاج شركة Merck.



الشكل 5: المظهر الخارجي لـ O-كربوكسي مثيل كيتوزان بعد التطعيم بأكريل النتريل



الشكل 2 : المظهر الخارجي للكيتوزان

3.1.3 تقييم عملية التطعيم وتحديد بعض مواصفات O-كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم:

3.1.3.1 سحب أطياف FT-IR:

تم التأكد من حدوث عملية التطعيم وبنية كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم بأكريل النتريل (AN) بسحب أطياف FT-IR ضمن المجال التالي 400-4000 cm⁻¹ وذلك بطحن وضغط مزيج العينة مع KBr (200/1) تحت ضغط 5000 kg/cm² [10].

3.1.3.2 سحب منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA:

تم سحب منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA بهدف تسجيل التفاعل الحراري للعينات المدروسة. تم طحن أوزان محددة من العينات المدروسة 27mg وسُخنت العينات حتى الدرجة 500°C بسرعة تسخين 10°C/min، تم الحفاظ على هذه الدرجة لمدة 10min، بعدها تُرُكت العينات لتبرد حتى درجة حرارة الغرفة مع مراقبة التغيرات التي تطرأ عليها عبر جهاز DTA، قبل وبعد عملية التطعيم بهدف التأكد من حدوث التطعيم والتي سترد لاحقاً [6,16].

3.1.3.3 حساب النسبة المئوية لفعالية التطعيم GE% والنسبة المئوية لمردود التطعيم GY%:

قما بتقييم تفاعل التطعيم بحساب النسبة المئوية لفعالية التطعيم GE% والنسبة المئوية لمردود التطعيم GY% وفق العلاقتين التاليتين:

$$\text{Grafting efficiency (GE\%)} = \frac{W_g}{W_g + W_i} \times 100$$

$$\text{Grafting yield (GY\%)} = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100$$

حيث أن W_g وزن O-كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم وW_i وزن المونومير

المضاف [17].

3.1.3.4 اختبار ذوبانية البوليميرات:

تم اختبار ذوبانية كربوكسي مثيل كيتوزان (CMCh) وO-كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) وبولي أكريل النتريل (PAN) (المحضر مخبرياً) في الأوساط الحامضية والأساسية والماء المقطر، وفي بعض مذيبات (CMCh) و(PAN)، حيث تم غمر 1g من كل عينة في 100ml من المذيب مع التحريك المستمر لمدة 24 h عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل 3 : المظهر الخارجي لـ O-كربوكسي مثيل كيتوزان

3.1.2 تطعيم O-كربوكسي مثيل كيتوزان بأكريل النتريل:

خُضر محلول O-كربوكسي مثيل كيتوزان بإذابة 8g في 400ml ماء مقطر في حوالة سعة 500ml، وبعد التحريك بواسطة خلاط ميكانيكي لمدة 30 دقيقة يُضاف بالتدريج بواسطة قمع تنقيط 1.32g من المادة المحرصة CAS على شكل محلول 40ml (المحضر بإذابة 3.3g من المادة المحرصة CAS في 100ml من حمض الأزوت 0.5N). بعد ذلك يُضاف 10g من المونومير (AN) بواسطة قمع تنقيط، ويُترك التفاعل مدة ساعة واحدة في حمام مائي عند الدرجة 30°C مع التحريك المستمر. بعد الانتهاء من عملية التطعيم تُرفع قيمة pH محلول المزيج باستخدام محلول NaOH (1M) حتى قيمة pH= 7-8 بغية ترسيب المشقوق O-كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم. يُرشح الناتج بواسطة قمع بوخنر ويُغسل بالماء المقطر مرات عدة حتى خلو الرشاحة من آثار القلوي، وبعد ذلك يُغمر البوليمير الناتج في ثنائي مثيل فورم أميد (DMF) لمدة ست ساعات لإزالة آثار المونومير (AN) والبوليمير (PAN) غير المرتبط بـ O-كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) ويُرشح الناتج النهائي ويُجفف في الفرن عند درجة حرارة 40°C لمدة ساعة [5].



الشكل 4 : المظهر الخارجي لـ O-كربوكسي مثيل كيتوزان قبل التطعيم

3.1.3.5 تحديد ماء الانتفاخ w:

ماء الانتفاخ: هو كمية الماء مقدره بالغرام التي يمتصها غرام واحد من البوليمير، حيث يُقاس بإحدى الطريقتين:

الطريقة الحجمية: حيث يُقاس الحجم الابتدائي للمحل، ثم الحجم المتبقي منه بعد الانتفاخ، ويُحدد ماء الانتفاخ من الفارق بينهما [13].

الطريقة الوزنية: يتم غمر 1g من كل عينة في 100ml من الماء لمدة

24 h، تُجفف العينة عند الدرجة 60°C لمدة 24 h وقياس الوزن حتى ثباته. يُحدد ماء الانتفاخ وفق العلاقة:

$$W = \frac{m_0 - m}{m}$$

حيث أن m_0 وزن عينة البوليمير مقدراً بالغرام مع ماء الانتفاخ.

m وزن العينة بعد تجفيفها عند الدرجة 60°C لمدة 24h مقدراً بالغرام [1].

3.1.4 دراسة بعض التطبيقات للبوليمير المطعم (CMCh-g-PAN)

3.1.4.1 تنقية مياه المصابغ من بعض الأصبغة:

تم نفع عينات من المشتق O- كربوكسي متيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) المطحونة في 100ml من مياه صرف المصابغ مع التحريك المستمر لفترات زمنية متفاوتة: 72 ساعة و144 ساعة و216 ساعة عند الدرجة 25°C وبتراكيز مختلفة من البوليمير المطعم (CMCh-g-PAN)، بعدها تم ترشيح العينات وعزل البوليمير عنها، وكدت امتصاصيتها بمطياافية الأشعة ما فوق البنفسجية UV-Vis قبل وبعد إضافة البوليمير المطعم (CMCh-g-PAN) وذلك من أجل تقييم تأثير كمية البوليمير والزمن على عملية تنقية مياه المصابغ [18]، حيث يرتبط التركيز بعلاقة طردية مع الامتصاصية وفقاً لقانون لامبرت- بير الذي يُعطى بالعلاقة التالية [15]:

$$A = \epsilon bc$$

حيث A الامتصاصية

ϵ معامل الامتصاصية المولي وهو ثابت نوعي مميز من أجل المادة الممتصة.

b عرض الخلية.

c التركيز.

3.1.4.2 فعالية O- كربوكسي متيل كيتوزان المطعم في ازالة بعض الشوارد المعدنية من محاليلها:

3.1.4.2.1 تحضير العينات لمحاليل الشوارد Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} :

حضرت عدة محاليل حجم كل منها 400 ml من شوارد Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} بتركيز 0.1M، قُسم كل محلول إلى أربعة عينات (كل عينة 100ml)، ثم تم إضافة كميات متدرجة من O- كربوكسي متيل كيتوزان المطعم إلى هذه المحاليل وتركها لمدة 24h مع التحريك المستمر، تم بعد ذلك قياس تركيز الشوارد.

3.1.4.2.2 قياس تركيز شاردة Pb^{2+} و شاردة Cd^{2+} :

يُؤخذ 5ml من محلول الشاردة بعد الترشيح وعزل البوليمير عنها، ويُضاف إليها 3ml من محلول واقي خلي (حمض الخل/ خلات الصوديوم) بوجود 0.25g من الهكسامين Hexamine ومشرع الكزاليينول Xylenol Orange فيتلون المحلول باللون الأحمر. يُعابر هذا المحلول بمحلول عياري من 0.7N EDTA حتى انقلاب اللون إلى الأصفر [2].

3.1.4.2.3 قياس تركيز شاردة Cu^{2+} :

يُؤخذ 5ml من محلول الشاردة بعد الترشيح وعزل البوليمير عنها، ويُضاف إليها عدة قطرات من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركزة حتى $pH=8$ وبوجود مشعر الميروكسيد Murexid فيتلون المحلول باللون الأحمر. يُعابر هذا المحلول بمحلول عياري من 0.7N EDTA حتى انقلاب اللون إلى البنفسجي [2].

3.1.4.2.4 تحضير عينات القصدير الثنائي Sn^{2+} :

حُضر محلول حجمه 400ml من شاردة Sn^{2+} بتركيز 0.1M بوجود حمض كلور الماء. قُسم المحلول إلى أربعة عينات (كل عينة 100ml)، ثم تم إضافة كميات متدرجة من O- كربوكسي متيل كيتوزان المطعم إلى العينات وتركها 24h مع التحريك المستمر ومن ثم تم قياس تركيز شاردة Sn^{2+} .

3.1.4.2.5 قياس تركيز شاردة Sn^{2+} :

يُؤخذ 5ml من محلول Sn^{2+} بعد الترشيح وعزل البوليمير عنها، ويُضاف إليها كمية فائضة من محلول اليود في يوديد البوتاسيوم بتركيز (0.1M)، ثم يُعابر هذا المحلول بمحلول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم (0.1M) حتى زوال لون اليود بوجود مشعر مطبوخ النشاء، وينتجة أكسدة اليود للقصدير الثنائي إلى رباعي ينقص تركيزه، وبالتالي يكون تركيز شاردة Sn^{2+} هو مقدار النقصان في تركيز اليود [4].

3.1.4.2.6 حساب النسبة المئوية لمرودد الإزالة للشوارد المعدنية المدروسة (R%):

نستطيع حساب مرودد الإزالة بعد قياس تراكيز الشوارد المدروسة قبل وبعد إضافة O- كربوكسي متيل كيتوزان المطعم وذلك بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$R\% = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100$$

حيث M_0 التركيز الابتدائي للشاردة المدروسة مقدراً ب mol/l

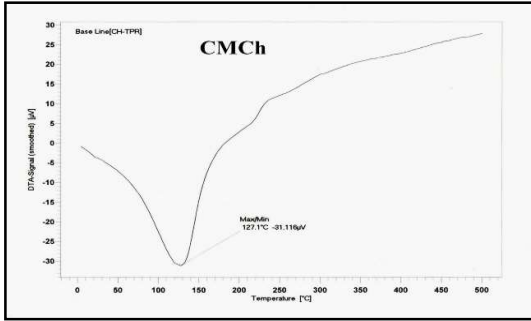
M التركيز عند التوازن للشاردة المدروسة مقدراً ب mol/l [2].

3.2 النتائج والمناقشة:

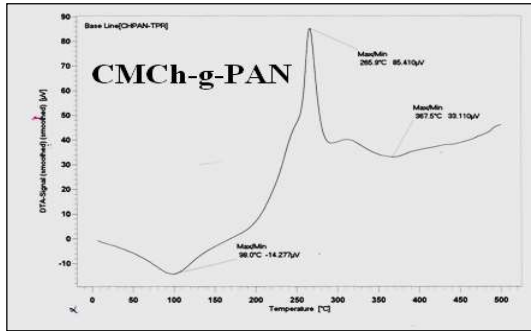
3.2.1 تقييم عملية التطعيم وتحديد بعض مواصفات كربوكسي متيل كيتوزان المطعم:

3.2.1.1 دراسة مطيافية FT-IR:

يظهر الشكلان (6) و(7) طيف FT-IR ل O- كربوكسي متيل كيتوزان (CMCh) وللبوليمير المشترك المطعم (CMCh-g-PAN)، حيث يُلاحظ ظهور قمة امتصاص للبوليمير المطعم بشكل واضح عند الطول الموجي $2244cm^{-1}$ تشير إلى امتطاط الزمرة $C\equiv N$ وهي قمة مميزة

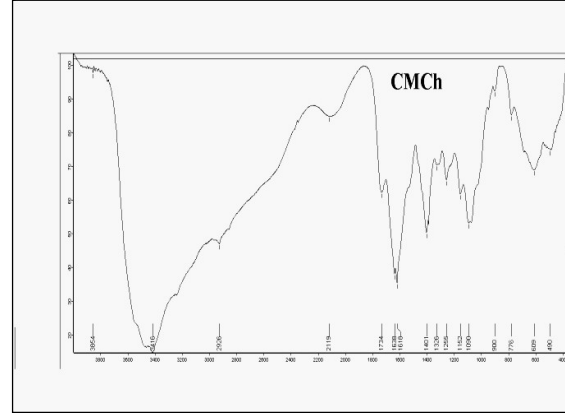


الشكل 8: منحنيات DTA (CMCh)

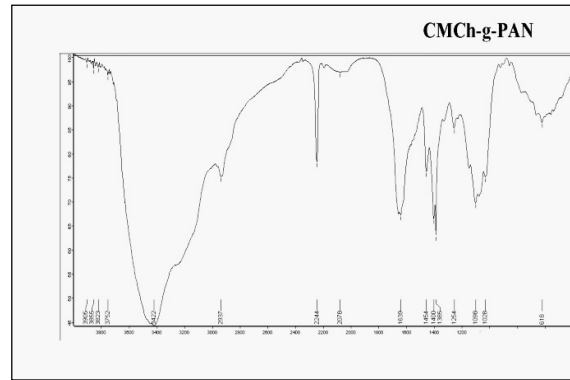


الشكل 9 : منحنيات DTA (CMCh-g-PAN)

لزمرة النتريل ولا تظهر في طيف O- كربوكسي مثيل كيتوزان قبل التطعيم مما يشير إلى وجود تغير في التركيب البنوي للسلسلة البوليميرية لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان ، وبالتالي حدوث عملية التطعيم [6].



الشكل 6: طيف أشعة FT-IR للبوليمير (CMCh)



الشكل 7 : طيف أشعة FT-IR للبوليمير (CMCh-g-PAN)

3.2.1.3 النسبة المئوية لفعالية عملية التطعيم GE% والنسبة المئوية لمرود التطعيم GY%:

تم حساب GE% وGY% من أجل Wg=13.8g من O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN)، وWi =10g من المونومير مثيل أكريلات. بتطبيق العلاقتين:

$$\text{Grafting efficiency (GE\%)} = \frac{W_g}{W_g + W_i} \times 100$$

$$\text{Grafting yield (GY\%)} = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100$$

نجد أن GE%=57.9 وGY%=38. نلاحظ أن النسبة المئوية لفعالية التطعيم GE% أعلى من النسبة المئوية لمرود التطعيم GY%. مما يدل على كثرة المراكز النشطة على طول سلسلة O- كربوكسي مثيل كيتوزان.

3.2.1.4 اختبار الذوبانية:

تم اختبار الذوبانية بعد غمر 1g من كل عينة في 100ml من المذيب لمدة 24h، حيث كانت النتائج وفق ما يلي:

الجدول 2: ذوبانية (PAN) و (CMCh) و (CMCh-g-PAN) في بعض المذيبات

المذيب 100 ml	(CMCh-g-PAN)	(CMCh)	(PAN)
	(1) g	(1)g	(1) g
DMF	-	-	+
DMSO	-	-	+

3.2.1.2 منحنيات التحليل التفاضلي الحراري DTA:

يبين الشكلان (8) و(9) منحنيات التحليل التفاضلي الحراري DTA للبوليمير كربوكسي مثيل كيتوزان (CMCh) و O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN)، حيث يُلاحظ من هذه المنحنيات حدوث تغيرات في مخططات DTA، حيث تتزاح القمة المعبرة عن الرطوبة 127.1°C في (CMCh) إلى 98.0°C وتظهر قمة جديدة بشكل واضح عند الدرجة 265.9°C في (CMCh-g-PAN) وذلك بسبب حدوث عملية التطعيم. تدل مجمل هذه التغيرات في منحنيات DTA على تغير في التركيب البنوي لسلسلة O- كربوكسي مثيل كيتوزان بعد التطعيم، مما يؤكد حدوث عملية التطعيم.

(CMCh-g-PAN) لصبغ الأسود المباشر في عملية تنقية مياه المصانع

نسبة الإزالة R%	*الامتصاصية بعد النقع	t (h)	(CMCh-g-PAN) g	حجم العينة (ml)
33.50	0.522	72	1	100
50.90	0.385	144	1	100
62.42	0.295	216	1	100
51.60	0.380	72	2	100
70.44	0.232	144	2	100
85.35	0.115	216	2	100

*الامتصاصية قبل النقع مع O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN)=0.785 للصبغ الأسود

الجدول 5 : نسبة الإزالة لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) لصبغ الأحمر المتبخر في عملية تنقية مياه المصانع

نسبة الإزالة R%	**الامتصاصية بعد النقع	t (h)	(CMCh-g-PAN) g	حجم العينة (ml)
30.67	0.330	72	1	100
35.92	0.305	144	1	100
47.47	0.250	216	1	100
42.24	0.274	72	2	100
48.10	0.247	144	2	100
52.94	0.224	216	2	100

**الامتصاصية قبل النقع مع O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN)=0.476 للصبغ الأحمر

يُلاحظ من معطيات الجدولين (4) و(5) أن تأثير O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم على إزالة الأصبغة القاتمة (السوداء) أكبر منه على الأصبغة غير القاتمة (الحمراء) وذلك عند كل التراكيز ومن أجل جميع الأزمنة المدروسة كما أنه بزيادة الزمن كان معدل تزايد إزالة الأصبغة القاتمة (السوداء) أكبر منه بالمقارنة مع الأصبغة غير القاتمة (الحمراء) عند التراكيز المدروسة، وبالمجمل كان لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم فعالية جيدة في تنقية مياه المصانع من بعض الأصبغة ويمكن استخدامه في معالجة المياه الصناعية للمصانع.

3.2.2.2 إزالة بعض الشوارد المعدنية المدروسة من محاليلها:

تختلف فعالية O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم في إزالة الشوارد المعدنية المدروسة من محاليلها وفق ما يلي:

3.2.2.2.1 شاردة الرصاص:

كانت نتائج الإزالة لشاردة الرصاص من محاليلها وفق ما يلي:

CH ₃ COOH(2%wt)	-	+	-
NaOH(2%wt)	-	-	-
H ₂ O المقطر	-	+	-

يُلاحظ من الجدول (2) اختلاف في سلوك O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) حيث لا يذوب في مذيبات O- كربوكسي مثيل كيتوزان (CMCh) ولا في مذيبات بولي أكريل النتريل المحض (PAN) وهذه الخاصة تميز هذا البوليمير عن O- كربوكسي مثيل كيتوزان وعن بولي أكريل النتريل.

3.2.1.5 تحديد ماء الانتفاخ w:

حُدّد ماء الانتفاخ بالطريقة الوزنية حيث تم غمر 1g من كل عينة في 100ml من الماء لمدة 24 h، وتُجفف العينة بعد ذلك عند الدرجة 60°C لمدة 24h ووزنها عدة مرات حتى ثبات الوزن، حيث كانت النتائج وفق الجدول التالي:

الجدول 3 : ماء الانتفاخ لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان وكربوكسي مثيل كيتوزان المطعم مقدراً بالغرام لكل 1غرام من البوليمير

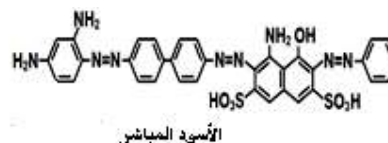
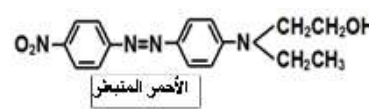
البوليمير	ماء الانتفاخ
O- كربوكسي مثيل كيتوزان	يذوب
O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم	1.7

نلاحظ من الجدول (3) تغير في سلوك O- كربوكسي مثيل كيتوزان (CMCh) من انحلال البوليمير في الماء قبل التطعيم إلى انتفاخ البوليمير المطعم (CMCh-g-PAN) بعد التطعيم.

3.2.2 دراسة بعض التطبيقات العملية للبوليمير المطعم (CMCh-g-PAN):

3.2.2.1 تنقية مياه المصانع من بعض الأصبغة:

تم دراسة فعالية البوليمير المطعم (CMCh-g-PAN) في تخلص مياه المصانع من بعض الأصبغة بعد معالجتها بالنقع والتحرك المستمر، حيث تم استخدام مياه تحوي الصبغ الأحمر المتبخر ومياه تحوي الصبغ الأسود المباشر.



قيست الامتصاصية للعينات المدروسة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis، حيث ترتبط الامتصاصية بعلاقة طردية مع تركيز المادة الصبغية وفق قانون لامبرت - بير، وكانت النتائج على النحو التالي:

الجدول 4: نسبة الإزالة لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم

3.2.2.2.4 شاردة القصدير الثنائي:

كانت نتائج الإزالة لشاردة القصدير الثنائي من محاليلها وفق ما يلي

الجدول 9 : إزالة O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم لشاردة القصدير الثنائي

نسبة الإزالة R% Sn ²⁺	(CMCh-g-PAN) g/100ml
12.2	1
28.6	2
39.7	3
58.9	4

نلاحظ من الجدول (9) ازدياداً لفعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة شاردة القصدير الثنائي من محاليلها بازدياد التركيز، وبفعالية إزالة تختلف كثيراً عن فعاليته في إزالة شوارد الرصاص والنحاس والكاديوم، حيث تكون فعالية البوليمير المطعم في إزالة شاردة القصدير الثنائي من محاليلها أقل بنسبة حوالي 17% من فعاليته في سحب وإزالة شاردتي الرصاص والنحاس، وأكثر من فعاليته في إزالة شاردة الكاديوم بنسبة حوالي 13%، مما يؤكد أن لنوع الشاردة دوراً في عملية الإزالة.

وبشكل عام نجد أن اختلاف فعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة الشوارد المعدنية المدروسة، حيث ترتبط الشوارد مع البوليمير المطعم بروابط مخربية تساهم فيها الزمر الوظيفية الموجودة على طول سلسلة O- كربوكسي مئيل كيتوزان، وتتعلق الفعالية بعدة عوامل وفقاً لنوع الشاردة وتركيز O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم، حيث تزداد فعاليته في إزالة الشوارد المعدنية المدروسة من محاليلها بازدياد التركيز، كما تختلف فعالية البوليمير المطعم في إزالة الشوارد من محاليلها وفقاً لنوع الشاردة حيث نلاحظ أن أكبر نسبة إزالة كانت لشاردة الرصاص في مجال التراكيز المدروسة ثم تليها شاردة النحاس وشاردة القصديري وأخيراً شاردة الكاديوم.

4. الاستنتاجات والتوصيات

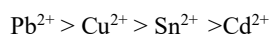
4.1 الاستنتاجات

1- تبين حدوث عملية التطعيم من خلال التغيرات التي حدثت في أطيايف FT-IR ومنحنيات DTA- O- كربوكسي مئيل كيتوزان قبل وبعد التطعيم.

2- اختلاف سلوك الإذابة لـ O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) و O- كربوكسي مئيل كيتوزان والبولي أكريل النتريل وهذه صفة تميزه عنهما.

3- لا يذوب O- كربوكسي مئيل كيتوزان في الماء بعد عملية التطعيم بل يتحول إلى من الإذابة إلى الانتفاخ المحدود.

4- تزداد نسبة الإزالة للبوليمير المطعم للشوارد المعدنية Sn²⁺، Cu²⁺، Cd²⁺، Pb²⁺ من محاليلها بازدياد تركيز O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم، حيث تتدرج فعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة الشوارد المعدنية المدروسة من محاليلها وفق ما يلي:



الجدول 6: إزالة O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم لشاردة الرصاص

نسبة الإزالة R% Pb ²⁺	(CMCh-g-PAN) g/100ml
23.5	1
37.9	2
56.7	3
75.4	4

نلاحظ من الجدول (6) ازدياداً لفعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة شاردة الرصاص من محاليلها بازدياد التركيز.

3.2.2.2.2 شاردة النحاس:

كانت نتائج الإزالة لشاردة النحاس من محاليلها وفق ما يلي

الجدول 7: إزالة O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم لشاردة النحاس

نسبة الإزالة R% Cu ²⁺	(CMCh-g-PAN) g/100ml
19.0	1
38.0	2
56.1	3
75.1	4

نلاحظ من الجدول (6) ازدياداً لفعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة شاردة النحاس من محاليلها بازدياد التركيز، وبفعالية إزالة تختلف قليلاً عن فعاليته بإزالة شاردة الرصاص، مما يؤكد أن لنوع الشاردة دوراً في عملية الإزالة.

3.2.2.2.3 شاردة الكاديوم:

كانت نتائج الإزالة لشاردة الكاديوم من محاليلها وفق ما يلي:

الجدول 8: إزالة O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم لشاردة الكاديوم

نسبة الإزالة R% Cd ²⁺	(CMCh-g-PAN) g/100ml
13.2	1
18.5	2
34.2	3
46.3	4

نلاحظ من الجدول (8) ازدياداً لفعالية O- كربوكسي مئيل كيتوزان المطعم في إزالة شاردة الكاديوم من محاليلها بازدياد التركيز، وبفعالية إزالة تختلف كثيراً عن فعاليته في إزالة شاردتي الرصاص والنحاس، حيث تكون فعالية البوليمير المطعم في إزالة شاردة الكاديوم من محاليلها أقل بنسبة حوالي 30% من فعاليته في إزالة شاردتي الرصاص والنحاس. عند القيمة العظمى للإزالة.

4.2 التوصيات

- [10] Martin Chapin., Infrared Spectroscopy. 1st ed. Creative Commons Attribution-Noncommercial :UK. 2013
- [11] Matheis and F.tanasale, Preparation of Chitosan with Various Molecular Weight and Its Effect on Depolymerization of Chitosan with Hydrogen Peroxide using Conventional Technique. 1st ed. Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Pattimura University Ambon :Indonesia 2019
- [12] Mei-chin Chen, Chitosan: Its Applications in Drug Eluting. 1st ed. Devices. National Cheng Kung University :Taiwan., 2011
- [13] M. R. Bazat, Biopolymers. 1st ed. Aleppo university:Syria.2010
- [14] Ningbo OU, The Chemistry of Chitin and Chitosan Justifying their Nanomedical Utilities , 1st ed .Ningbo Institute of Material Technology and Engineering .Chinese Academy of Science, Zhejiang:China 2018
- [15] Salman S A ,Instrumental Analysis. 1st ed. University Baghdad:Iraq.2018
- [16] [Sanjiv Arora., Comparative Degradation Kinetic Studies of three Biopolymers Chitin, Chitosan and Cellulose. 1st ed. Dept. of Chemistry, Kurukshetra University Kurukshetra :India., 2012
- [17] Shanmugapriya.A, Graft copolymerization of Chitosan with acrylic acid used in waste water treatment. 1st ed. Bharathiyar University Coimbatore, Tamilnadu :India. 2011.
- [18] Wan Ngah W.S, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites. 1st ed. University Teknologi MARA, Jengka, Pahang : Malaysia 2011.
- [19] Xi-Guang Chen and Hyun-Jin Park, Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosan related to the preparation conditions. 1st ed. Sungbuk-Ku Seoul: South Korea. 2011

- 1- يكون لـ O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) فعالية جيدة في تخلص المياه الصناعية من بعض أنواع الأصبغة مثل الصباغ الأسود المباشر والصباغ الأحمر المتبعثر، حيث تزداد قدرة البوليمير O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم (CMCh-g-PAN) على تخلص الأصبغة من مياه المصانع بزيادة زمن التماس وكمية O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم. ويمكن الاستفادة من بعض هذه التطبيقات في دراسة تفصيلية وعلى نطاق واسع لعملية تنقية كاملة وشاملة لبعض أنواع المياه الصناعية التي تحتوي على عدة أنواع من الأصبغة.
- 2- يمكن الاستفادة من O- كربوكسي مثيل كيتوزان المطعم في تنقية مياه معامل بطاريات من شوارد الرصاص والكاديوم ومياه مغاسل التلبيس الكهربائي المعدني من شوارد النحاس.

المصادر

- [1] Baskar D and Kummar T, Effect of Deacetylation Time on The Preparation, Properties and Swelling Behavior of Chitosan Films. 1st ed. Carbohydrate polymers, Indian Institute of Technology:India 2009.
- [2] B.Flazi, M.Amin and S.Kkda, Determent of vulcanized rubber wastes with maleic anhydride. 1st ed. Research journal of Aleppo university No37:Syria.2002
- [3] Gavhane and Yogeshkumar, Chitosan and Its Application. 1st ed. Department of Biopharmaceutics. Government College of Pharmacy: India, 2013 .
- [4] G.Deab, Analytical Chemistry. 1st ed. Damascus university:Syria.2019
- [5] H. AL-Khamisy. M. R. Bazat and M. Y. Z.AL-deen, Grafting of chitosan with acrylonitrile and studying its some properties and applications. 1st ed. Research journal of Aleppo university No136:Syria.2019
- [6] Harshala Dhende, Differential Thermal Analysis (DTA). 1st ed. College of Pharmacy, Akurdi. 2016
- [7] Kmic M, Chitosan –properties and Application in dentistry. 1st ed. Universidad Luterana do Brasil: Brazil, 2017
- [8] Limbani, Modification of Bio-polymer and Its Application. 1st ed. Department of Chemistry Technology Shroff S.R.Rotary Institute of Chemical Technology, Bharuch, Gujarat. :India, 2019
- [9] Magdy W, Chemically Induced Graft copolymerization of 4-Vinyl pyridine onto Carboxymethyl Chitosan. 1st ed. Department of Chemistry Faculty of Science, Cairo University: Egypt. 2011

Grafting of O-Carboxymethyl Chitosan with Acrylonitrile and Studying some of its Properties and Applications

Mohamad Radawn Bazat ¹, Mohamad Yahay Zien AL-deen ², Hasan AL-Khamisy^{3,*}

¹Department of Chemistry-Faculty of Sciences-Aleppo University, Aleppo, Syria, bazat55@gmail.com,

²Department of Chemistry-Faculty of Sciences-Aleppo University, Aleppo, Syria, Junglee1963@gmail.com

³Department of Chemistry-Faculty of Sciences-Aleppo University, Aleppo, Syria, hasan111kh@hotmail.com

*Corresponding author: Hasan AL-Khamisy, hasan111kh@hotmail.com.

Published online: 30 June 2021

Abstract-Preparation of o-carboxymethyl Chitosan was done, which is an important derivative of chitosan. Grafting copolymerization of acrylonitrile onto o-carboxymethyl chitosan was accomplished using ammonium cerium sulfate (CAS) as an initiator. Resulting graft of o-carboxymethyl chitosan was characterized by FT-IR spectrum and DTA analysis to be compared with o-carboxymethyl chitosan. Properties such as water swelling and solubility were studied for each, whereas, Percentage of grafting efficiency (GE%) and yield of grafting (GY%) were determined. The efficiency of grafted o-carboxymethyl chitosan (CMCh-g-PAN) to remove dyes (direct black dyes, dispersed red dyes) from industrial waste water was also determined. The results reveal good efficient absorption of black dyes more than red dyes. Efficiency from different concentrations of grafted o-carboxymethyl chitosan (CMCh-g-PAN) to reveal percentages of elimination ions from their solutions metallic ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sn^{2+} from their solutions at room temperature with mechanical stirring for 24 hrs were also determined. It has been shown that grafted o-carboxymethyl chitosan has an important role in the elimination of lead ion comparing with other ions. As a result, elimination percentages of ions increase as follows: $\text{Cd}^{2+} < \text{Sn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$

Keyword, Grafting, Grafted o-carboxymethyl chitosan, Acrylonitrile, removing dyes, elimination metallic ions.