

تحضير بوليمير مطعم (أجينات الصوديوم-أكريل أميد) بطريقة التشعيع الميكروي واستخدامه في إزالة صباغ أزرق الميتيلين

نور الحرح* د. يمن الأتاسي* د. زكي عجي*

الملخص

حُضِر بوليمير مطعم (SAG-g-PAAM) من أجنات الصوديوم (SAG) وبولي أكريل أميد (PAAM) باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم وبطريقة التشعيع الميكروي، ووصف البوليمير المطعم بمطيفية الأشعة تحت الحمراء للتأكد من حدوث التطعيم. كما درست فعالية البوليمير المطعم لإزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين وذلك وفق المتتابقات المثلى (pH=9، درجة الحرارة 25 °C، زمن المزج 120 min، سرعة دوران المزج 400 rpm، وتركيز البوليمير المضاف (الكتلة/الحجم = 0.6 g / 50 ml))؛ وبيّنت النتائج أن البوليمير المطعم أزال 95.2 % من الصباغ، كما أن تجلتن وانتباج البوليمير المحضّر 63.16 % و 1250 % على الترتيب.

الكلمات المفتاحية: البوليمير المطعم، أجنات الصوديوم، أكريل أميد، التشعيع الميكروي، بيرسلفات البوتاسيوم، أزرق الميتيلين.

* المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate and its application in methylene blue removal

Nour Alharah* Dr.Yomen Atassi* Dr. Zaki Ajji*

Abstract

Copolymer (SAG-g-PAAM) of sodium alginate (SAG) grafted with polyacrylamide (PAAM) was prepared by microwave irradiation and using potassium persulfate as initiator. Then, the graft copolymer was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) as evidence for grafting. Afterthat, the graft copolymer's efficiency was investigated to remove 50 ppm of methylene blue dye at optimum parameters which were pH=9, temperature 25 °C, time of mixing 120 min, speed of mixing 400 rpm and the polymer dosage (m/v= 0.6 g / 50 ml); and the results show that graft copolymer removed 95.2 % of dye. Furthermore, the gelation % and maximum swelling % for the prepared copolymer were 63.16 % and 1250 % respectively.

Keywords: graft copolymer, sodium alginate, acrylamide, microwave irradiation, potassium persulfate, methylene blue.

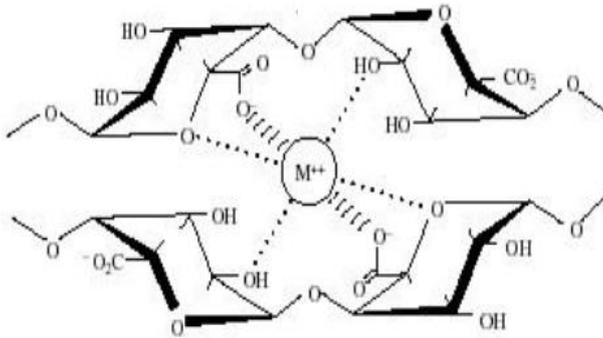
* higher institute for applied sciences and technology

1. المقدمة:

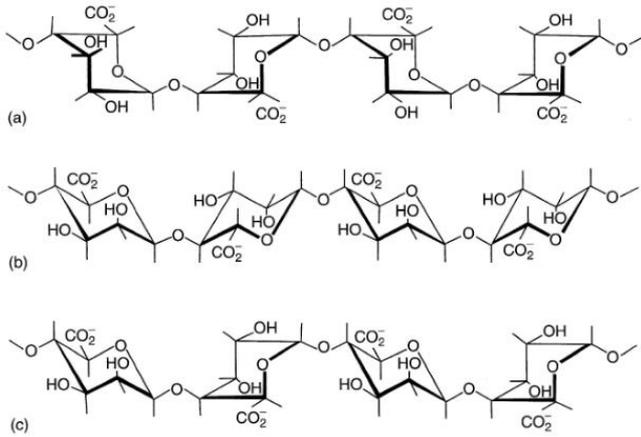
ينتج ماء الصرف عن الكثير من المصانع النسيجية والورقية والغذائية والدوائية والبلاستيكية [1-5]. ويحتوي على ملوثات كثيرة ، والتي تعد مسرطنة وسامة وغير متحللة حيويًا [3,6-8]. لذا يعدُّ ماء الصرف مصدر رئيساً للتلوث البيئي الذي يسبب خطراً كبيراً على الكائنات الحية [3,5]، لذلك فُرض على هذه المصانع إزالة هذه الملوثات من مياه الصرف [1,4,6,9]. استخدمت البوليميرات الصناعية في تنقية الماء بسبب خواصها الفريدة التي تشمل التوافق الحيوي والمرونة [10]، لكنها تعاني من بعض السلبات، أهمها عدم التحلل الحيوي والتشوه بفعل القص [11]. إلا أن تطعيم البوليمير الصناعي ببوليمير طبيعي أبدى تحسناً في خواص البوليمير الصناعي بزيادة مقاومته لفعل القص وجعله يتفكك [1]؛ حيث تمتاز البوليميرات الطبيعية بتحللها الحيوي وبأنها اقتصادية وصديقة للبيئة وذات مصادر متجددة [10,12]، ومن هذه البوليميرات الطبيعية المستخدمة للتطعيم النشاء والسيليلوز وألجينات الصوديوم [13]. ويعرّف التطعيم بأنه زرع مونومير أو أكثر على بوليمير آخر، ذلك عن طريق توليد جذور حرة. تُؤلّد الجذور إما باستخدام مبادر مثل بيرسلفات الأمونيوم وبيرسلفات البوتاسيوم أو عن طريق التشعيع الميكروي أو بأشعة غاما [10,14]؛ حيث يُعدّ التشعيع الميكروي طريقة فعالة لزيادة نسبة التطعيم [15,16] بالإضافة إلى تخفيض طاقة وزمن التفاعل مقارنةً مع التسخين العادي [17].

يُستخدَم أكريل أميد في الكثير من الأبحاث بسبب احتوائه زمرتين وظيفيتين، وهي الرابطة الكربونية المزدوجة $C=C$ ، وزمرة الأמיד $R-CO-NH_2$ [18] والمسؤولتان عن فعاليته وانخفاض تحلله الحيوي مقارنةً مع البوليميرات الطبيعية [18]. ولأجل زيادة التحلل الحيوي لأكريل أميد يُطعم ببوليمير طبيعي مثل ألجينات الصوديوم (SAG) [19]. حيث إنّ ألجينات الصوديوم ($C_6H_9NaO_7$) تحوي الكثير من الزمر الكربوكسيلية والهيدروكسيلية التي تشكل معقدات مع أيونات المعادن الثقيلة [19-23] ويوضح الشكل 1 كيفية ارتباط ألجينات الصوديوم مع أيون المعدن [24]. وتُعرّف ألجينات الصوديوم بأنها ملح صوديومي لحمض الألبينيك

وهي منحلة في الماء وتُستخلص من الطحالب البنية [19,24,25]. كما تتصف ألجينات الصوديوم بأنها بوليمير خطي مؤلف من مونوميرات α -L-guluronic acid (1→4) (GG) ومونوميرات β -D-mannuronic acid (1→4) (MM) إضافةً إلى متتاليات غير متجانسة من M و G (مونوميرات MG) [19-25] كما هو موضَّح في الشكل 2 [19]. وتُستخدم الألجينات في الكثير من المجالات مثل الغذاء والدواء [23,26] والتغليف والأنسجة والورق وضماطات الجروح [19]. لذا يتضمن هذا البحث تحضير بوليمير مطعم من ألجينات الصوديوم مع بولي أكريل أميد باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم وبطريقة التشعيع الميكروي. إضافةً إلى دراسة تأثير pH المحلول ودرجة الحرارة وسرعة دوران المزج وزمن المزج لإزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميثيلين باستخدام البوليمير المطعم.



الشكل (1) ارتباط ألجينات الصوديوم مع أيون المعدن.



الشكل (2) البنى الكيميائية لألجينات الصوديوم (GG (a), MM (b), MG (c)).

2. الدراسة المرجعية:

استخدم C. O. Ijagbemi وآخرون (963, 2010) الكربون النشط لإزالة (5, 10, 25) ppm من صباغ أزرق الميتيلين، حيث كانت كمية الصباغ الممتازة على الكربون q_m (mg/g) (0.89, 1.23, 0.87) على الترتيب [27]. واستخدم E. O. Oyelude وآخرون (165, 2012) 1 g من sorghum لإزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين، وذلك عند درجة الحرارة $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $\text{pH}=7$ حيث أزال 93 % من الصباغ [28]. كما استخدم A. T. Al-Fawwaz وآخرون (97, 2016) Desmodemus لإزالة (20,5) ppm من صباغ أزرق الميتيلين وبلغت نسبة إزالة الصباغ % (71.6, 95.7) على الترتيب [29]. وحضّر Y. Kuang وآخرون (4, 2020) الكربون النشط المعدّل بثلاث مواد فعالة سطحياً وهي سلفات لوريل الصوديوم (SLS) وسلفونات دوديسيل الصوديوم (SDS) كمادة فعالة سطحياً أنيونية وبروميد أمونيوم تريميتيل هكساديسيل (CTAB) كمادة فعالة سطحياً كاتيونية، حيث أُستخدِم 0.15 g/L من كل مادة لإزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين عند درجة الحرارة $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $\text{pH}=5$ وكانت نسبة الإزالة % (56, 35, 10) باستخدام (SLS, SDS, CTAB) على الترتيب، بينما عند استخدام الكربون غير المعدّل بلغت نسبة الإزالة % 36 [30].

3. المواد المستخدمة والطرائق التجريبية:

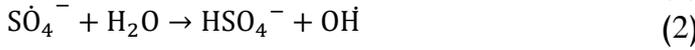
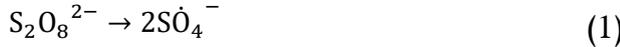
1.3. المواد، والأجهزة المستخدمة:

ألجينات الصوديوم (يتراوح الوزن الجزيئي بين 32,000 و400,000 غرام/مول) وأكريل أميد (الوزن الجزيئي 71.08 غرام/مول) من شركة سيغما ألدريش. بيرسلفات البوتاسيوم (الوزن الجزيئي 319.85 غرام/مول) من شركة سيغما ألدريش. أما بالنسبة للأجهزة فقد استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (BRUKERVECTOR22) للحصول على طيوف ألجينات الصوديوم (SAG) وبولي أكريل أميد (PAAM) والبوليمير المطعم (SAG-g-PAAM). وأستخدمت مطيافية UV-Vis (JASCO, V-350) لمسح طيف أزرق الميتيلين وقياس امتصاصيته، إضافة إلى استخدام مقياس pH المحلول (TWT, pH 7110).

2.3. تحضير البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM) :

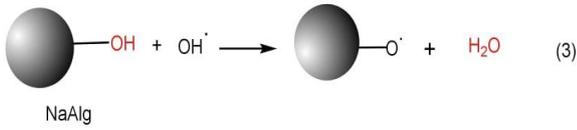
يُحضّر SAG-g-PAAM بنسبة 2:1 (ألجينات صوديوم:أكريل أميد) وذلك بإضافة 2 غرام من ألجينات الصوديوم إلى 200 مل من المذيب (ماء مقطر) ثم يُضاف 4 غرام أكريل أميد و1 غرام من بيرسلفات البوتاسيوم، بعدها يتم التشعيع الميكروي باستطاعة 580 واط ولمدة 60 ثانية ثم يُنخل البوليمير ويُجفّف.

يتم تفاعل التطعيم بتفكك المبادر بيرسلفات البوتاسيوم وإنتاج جذور الهيدروكسيل كما في المعادلتين (2,1):

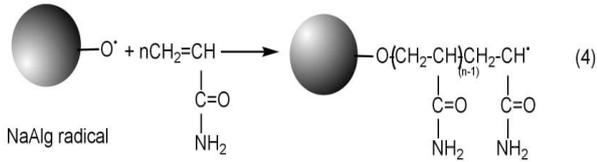


حيث إنّ جذر الهيدروكسيل يبادر تفاعل التطعيم [31] وتبدأ تفاعلات المبادرة والنمو والإنهاء لإنتاج البوليمير المطعم وفق التفاعلات الآتية:

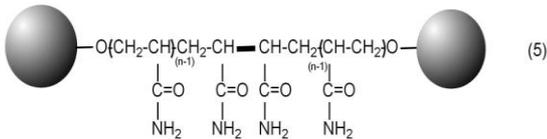
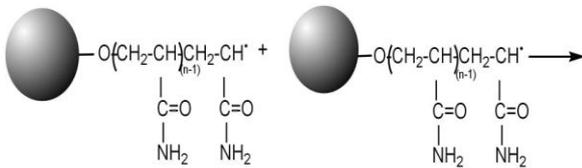
المبادرة (Initiation):



النمو (Propagation):



الإنهاء (Termination):



كما أن التشعيع الميكروي يؤدي لتوليد الجذور على الألبينات عن طريق امتصاص زمر الهيدروكسيل (OH) للأشعة الميكروية، ومن ثمّ فسم الرابطة القطبية O-H مولدةً مواقع جذرية فعالة [32].

1.2.3. نسبة التجلت % Gelation:

يؤخذ وزن محدد من البوليمير المطعم (W₀) ويُنقع في الماء المقطر حتى ثبات وزنه (W_S) كي تنحل المواد غير المتفاعلة (ألبينات الصوديوم وأكريل أميد)، ثم يُجفّف بدرجة حرارة 50 °C (W_E). وتُحسب نسبة التجلت من العلاقة 6 [33]:

$$\text{Gelation \%} = \frac{W_E}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

حيث W_0 : الوزن الجاف من البوليمير بعد التشيع، W_E : الوزن الجاف من البوليمير بعد النقع بالماء المقطر.

2.2.3. الانتباج الأعظمي (% Maximum swelling):

بعد نقع البوليمير في الماء المقطر يُحسب الانتباج الأعظمي ($S_{\max} \%$) من المعادلة 7 [33]:

$$S_{\max} \% = \frac{W_S - W_E}{W_E} \times 100 \quad (7)$$

حيث W_S : وزن البوليمير المنتج.

3.3. إزالة صباغ أزرق الميتيلين باستخدام البوليمير المطعم:

يُضاف البوليمير المحضّر (SAG-g-PAAM) إلى محلول 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين، حيث إن تركيز البوليمير المُضاف (الكتلة/الحجم = 0.6 g / 50 ml) وسرعة دوران المزج 400 rpm في زمن قدره 120 min وعند درجة الحرارة 25 °C و pH=9. بعد ذلك يُرشح المحلول ويُقاس امتصاصيته باستخدام مطيافية UV-Vis عند طول الموجة 662 نانومتر الموافق لامتصاص أزرق الميتيلين [32]، ويُحسب تركيز الصباغ باستخدام معادلة المستقيم الناتجة عن منحنى بيرلامبرت عند pH=9. كما تُحدّد النسبة المئوية لفعالية إزالة الصباغ (Decolorization efficiency) وفق المعادلة [34] (8):

$$\% \text{ DE} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (8)$$

حيث M_1 ، M_2 : عدد ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير المطعم وبعده على الترتيب.

إضافةً إلى حساب سعة الامتزاز q (Adsorption capacity) (ملغ/غ) وفق المعادلة (9) [35]:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (9)$$

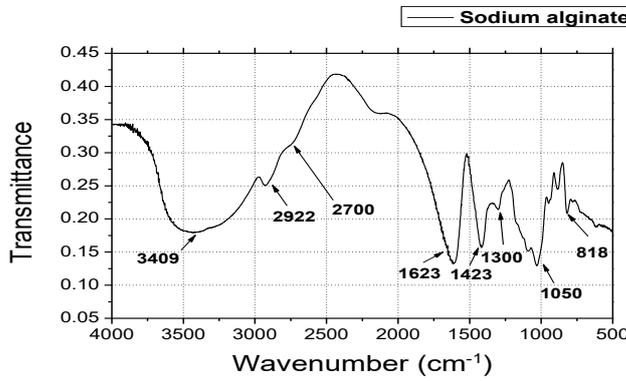
حيث C_0 ، C : تراكيز الصباغ قبل إضافة البوليمير المطعم وبعده على الترتيب، V : حجم محلول الصباغ، m : وزن البوليمير المُضاف.

4. النتائج والمناقشة:

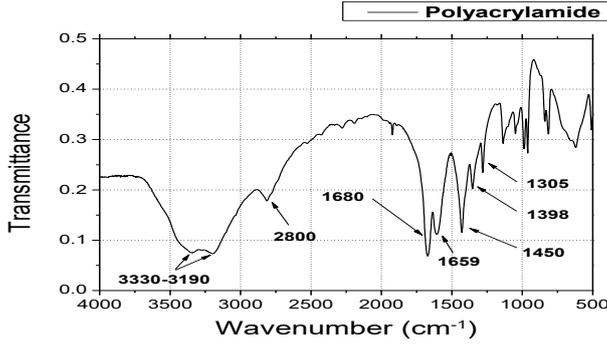
1.4. التوصيف:

1.1.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

يُفيد طيف الأشعة تحت الحمراء في معرفة الزمر الوظيفية في المركب بواسطة القمة الموافقة لكل زمرة ، ومن ثمّ ستكون دراسة طيف FTIR للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM دليلاً على تطعيم بولي أكريل أميد على ألجينات الصوديوم، وذلك عن طريق مقارنته مع طيفي ألجينات الصوديوم SAG وبولي أكريل أميد PAAM. ويبيّن الشكلان 3 و4 طيفي الأشعة تحت الحمراء لألجينات الصوديوم SAG وبولي أكريل أميد PAAM.

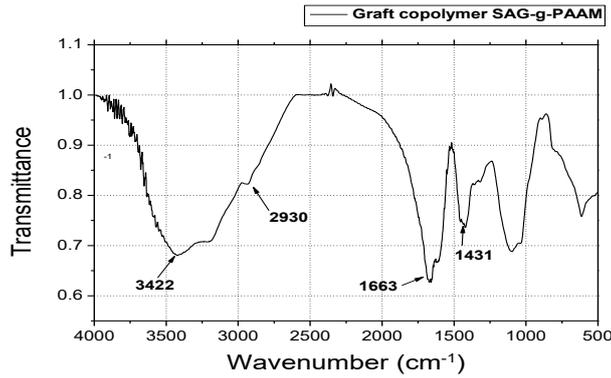


الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء لألجينات الصوديوم SAG.



الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي أكريل أميد PAAM.

وبالمقارنة مع طيف البوليمير المطعم SAG-g-PAAM في الشكل 5 نلاحظ انزياح جميع القمم المتعلقة بطيفي SAG و PAAM؛ إذ إنَّ قمتي امتطاط NH- التي كانت عند 3330 cm^{-1} و 3190 cm^{-1} في طيف PAAM قد انحجبت بالقمة العريضة الموافقة لامتطاط OH- في ألجينات الصوديوم مما أدى إلى تداخل القمم عند 3422 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم، كما أن انزياح قمة OH- إلى 3422 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم مقارنةً مع موقعها عند 3409 cm^{-1} في طيف SAG يدل على مشاركة زمر OH- في تفاعل التطعيم. كذلك انزاحت قمة الامتطاط غير المتناظر لزمرة COO^- نحو 1431 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم مقارنةً مع موقعها عند 1423 cm^{-1} في طيف SAG ويُعزى ذلك إلى وجود زمرة C-N لأكريل أميد. وبالمقارنة مع قمة الامتطاط المتناظر لزمرة COO^- في SAG عند 1623 cm^{-1} فإن هذه القمة انزاحت إلى 1663 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم، إضافة إلى تناقص قمة انحناء OH- عند 1300 cm^{-1} وظهور قمة عند 2930 cm^{-1} الموافقة لامتطاط C-H في PAAM، وكل ما سبق يدل على تطعيم PAAM على SAG.



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM.

2.4. نسب تجلتن البوليمير المطعم وانتباجه :

دُرس تجلتن وانتباج البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)، حيث لوحظ الانتباج العالي للبوليمير المحضّر كما في الجدول 1:

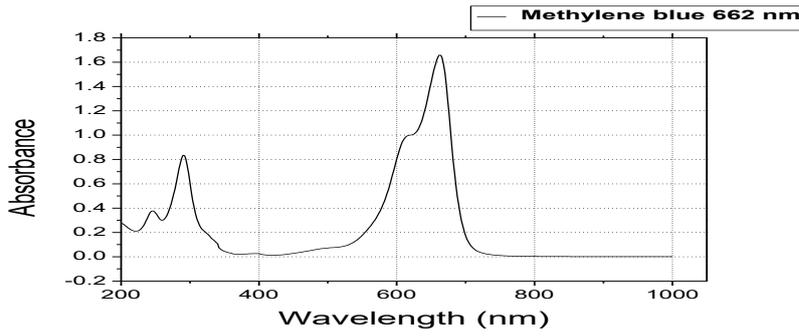
الجدول (1) نسب تجلتن البوليمير المطعم وانتباجه.

البوليمير المطعم	نسبة التجلتن %	نسبة الانتباج %
SAG-g-PAAM	63.16	1250

3.4. أمثلة مُنتابجات إزالة صباغ أزرق الميتيلين :

يوجد الكثير من المُنتابجات التي تؤثر في إزالة صباغ أزرق الميتيلين [36,3] مثل: pH المحلول، تركيز البوليمير، درجة الحرارة، سرعة دوران المزج، زمن المزج. حيث دُرس تأثير المُنتابجات السابقة في نسبة إزالة الصباغ.

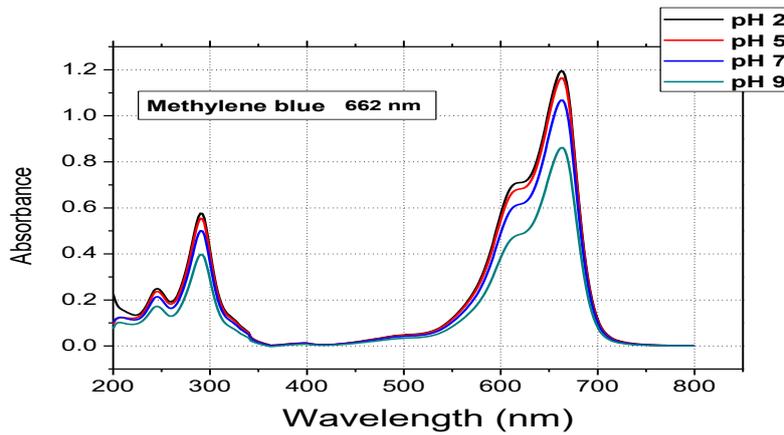
في البداية مُسح طيف أزرق الميتيلين لتحديد طول الموجة الأعظمي لامتصاصه (λ_{max}) كما في الشكل 6 وتبيّن أن ($\lambda_{max}=662$) نانومتر.



الشكل (6) طول الموجة الأعظمي لامتصاص صباغ أزرق الميتيلين.

1.3.4. تأثير pH المحلول:

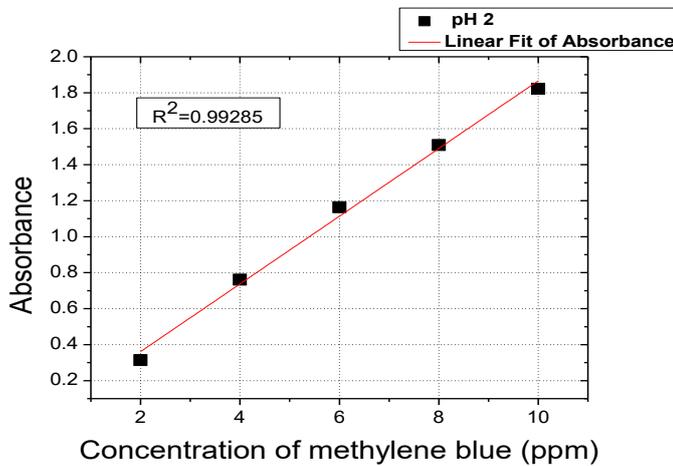
لدراسة تأثير pH المحلول في فعالية إزالة الصباغ كان لابد من مسح طيف أزرق الميتيلين عند قيم مختلفة لـ pH (2,5,7,9) وذلك لتحديد λ_{max} لأزرق الميتيلين باختلاف pH؛ إذ لوحظ عدم تغير λ_{max} بتغير pH المحلول، أي أن $\lambda_{max}=662$ نانومتر كما هو موضح في الشكل 7.



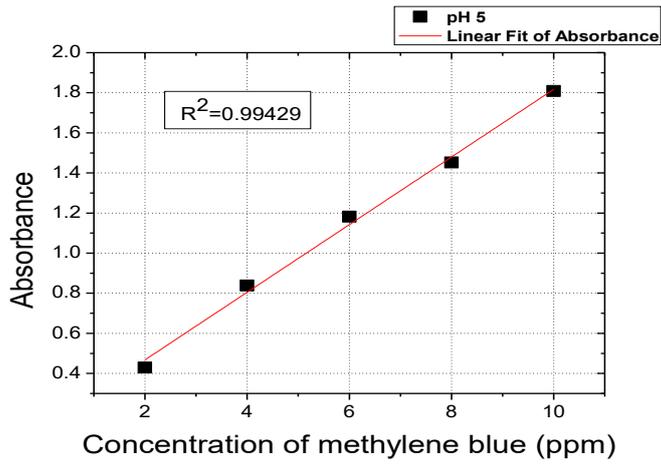
الشكل (7) طول الموجة الأعظمي لامتصاص صباغ أزرق الميتيلين عند قيم مختلفة لـ pH.

بعد ذلك تُحدّد القيمة المُثلى لـ pH المحلول لإزالة صباغ أزرق الميتيلين، وذلك بتحضير أربع عينات من الصباغ عند قيم pH مختلفة وموافقة لـ (2,5,7,9)، وتثبيت بقية المُتغيرات وفق القيم الآتية: $C_0=50$ ppm, $V=50$ ml, $m=0.6$ g, $S=1000$ rpm, $t=120$ min, $T=25$ °C: حيث S: سرعة دوران المزج، t: زمن المزج، T: درجة الحرارة.

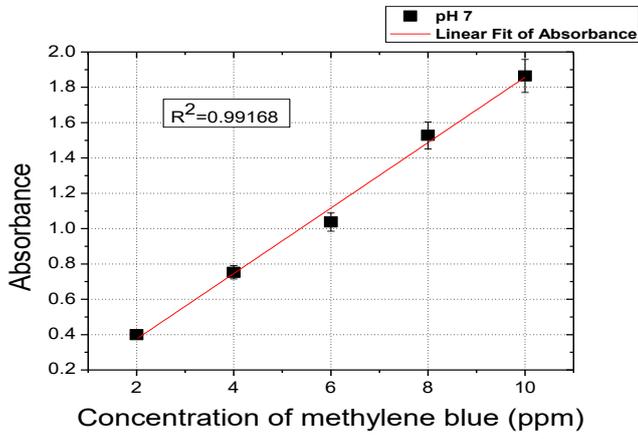
حيث يُضبط pH المحلول باستخدام محاليل هيدروكسيد الصوديوم NaOH (1 مول) وحمض كلور الماء HCl (1 مول). ثم تُرشح المحاليل ويُقاس امتصاصيتها (A) باستخدام مطيافية UV-Vis عند ($\lambda_{max}=662$) نانومتر، بعد ذلك تُحسب تراكيز المحاليل باستخدام منحنى معايرة للعلاقة الخطية بين الامتصاصية وتركيز الصباغ عند ($\lambda_{max}=662$) نانومتر؛ وذلك بواسطة منحنيات المعايرة (منحنيات بييرلامبرت) عند القيم المدروسة لـ pH المحلول (2,5,7,9) كما في الأشكال (8,9,10,11)، ثم تُحسب فعالية إزالة الصباغ كما هو موضّح في الجدول 2.



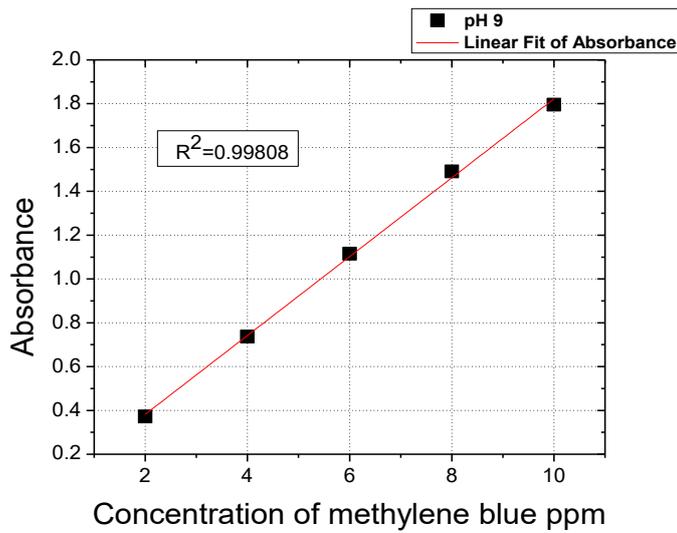
الشكل (8) منحنى بييرلامبرت عند pH=2.



الشكل (9) منحنى بيرلامبرت عند pH=5.



الشكل (10) منحنى بيرلامبرت عند pH=7.



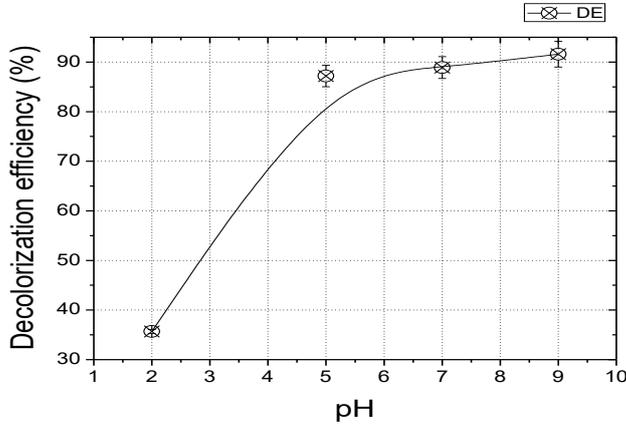
الشكل (11) منحني بيرلامبرت عند $\text{pH}=9$.

الجدول (2) فعالية إزالة الصباغ (%DE) عند قيم مختلفة لـ pH لأجل قيمة M_1 $78.2E-4$ ميلي مول.

pH	A	C (ppm)	M_2 (mmol)	DE (%)	q (mg/g)
2	5.82	32.2	$50.3E-04$	35.68	1.48
5	1.187	6.5	$10E-04$	87.2	3.15
7	1.03	5.55	$8.67E-04$	88.91	3.7
9	0.781	4.2	$6.56E-04$	91.6	3.32

ونتيجةً لما سبق بيّنت الشكل 12 أن القيمة العظمى لإزالة الصباغ % 91.6 توافق $\text{pH}=9$ ؛ ويُفسّر ذلك بالتعديل الكهربائي بين الزمر الكاتيونية لصباغ أزرق الميتيلين والزمرة الأنيونية في البوليمير المطعم (زمر الكربوكسيلات في الألجينات وزمر الأمين في بولي أكريل أميد) [34]. بينما تكون القيمة الدنيا لفعالية إزالة الصباغ % 35.68 عند $\text{pH}=2$ ، ويُفسّر ذلك بأن

أيونات الهيدروجين (H^+) للوسط الحمضي القوي تُنافس الصباغ الكاتيوني على الارتباط مع البوليمير المطعم فينخفض عدد جزيئات الصباغ المرتبطة مع البوليمير المطعم [37]. لذا تكون القيمة المُتلى هي $pH=9$ ، و من ثم تُنبت هذه القيمة وتُدرس عندها بقية المُنتاببات.



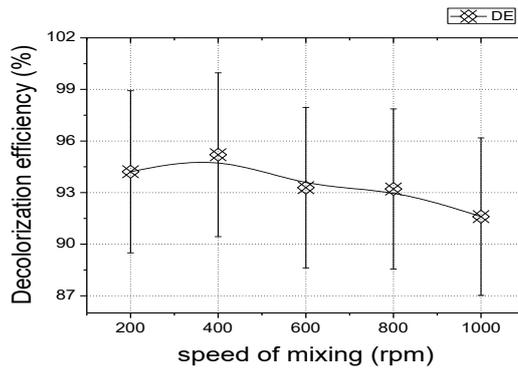
الشكل (12) تأثير pH المحلول على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

2.3.4. تأثير سرعة دوران المزج :

لدراسة تأثير سرعة دوران المزج في فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين، تُحضّر أربع عينات من الصباغ حيث تختلف سرعة دوران المزج وفق القيم 200, 400, 600, 800 rpm وبين الجدول 3 تأثير سرعة دوران المزج في فعالية إزالة الصباغ إضافة إلى مقارنة النتائج مع السرعة 1000 rpm للمنتاببات نفسها، إذ لوحظ أنه بتخفيض سرعة دوران المزج إلى 400 rpm زادت فعالية إزالة الصباغ حتى القيمة العظمى % 95.2 ، ويُعزى ذلك إلى سهولة تشكيل الروابط بين البوليمير المطعم والصباغ بتخفيض سرعة دوران المزج مادون 1000 rpm ، وبالمقابل فإن تخفيض سرعة دوران المزج مادون 400 rpm يؤدي لانخفاض فعالية إزالة الصباغ بسبب عدم حدوث تصادمات كافية بين الصباغ والبوليمير المطعم؛ لذا تكون سرعة دوران المزج المُتلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين 400 rpm ويُلاحظ ذلك بوضوح في الشكل 13.

الجدول (3) فعالية إزالة الصباغ (%DE) باختلاف سرعة دوران المزج لأجل قيمة $M_1 78.2E^{-4}$ ميلي مول.

S (rpm)	A	C (ppm)	M ₂ (mmol)	DE (%)	q (mg/g)
200	0.55	2.91	4.53 E-04	94.21	3.92
400	0.457	2.42	3.75E-04	95.2	3.45
600	0.63	3.37	5.25 E-04	93.29	3.88
800	0.70	3.39	5.31 E-04	93.21	3.88
1000	0.781	4.2	6.56 E-04	91.6	3.32



الشكل (13) تأثير سرعة دوران المزج في فعالية إزالة صباغ أزرق الميثيلين.

3.3.4. تأثير زمن المزج:

لمعرفة تأثير زمن المزج في فعالية إزالة الصباغ، تُحضّر ثلاث عينات من الصباغ مختلفة زمن المزج وذلك وفق القيم (30, 60, 180) min، ويبين الجدول 4 فعالية إزالة الصباغ للعينات المحضّرة.

الجدول (4) فعالية إزالة الصباغ (DE%) باختلاف زمن المزج لأجل قيمة $M_1 78.2E^{-4}$ ميلي مول.

t (min)	A	C (ppm)	M ₂ (mmol)	DE (%)	q (mg/g)
30	1.03	5.55	8.67 E-04	88.91	3.7
60	0.70	3.39	5.31 E-04	93.21	3.88
120	0.457	2.42	3.75E-04	95.2	3.45
180	0.49	2.60	4.06 E-04	94.81	3.95

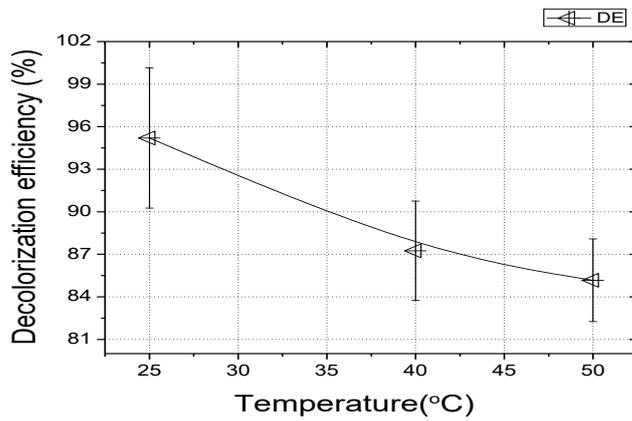
كذلك قُورنت النتائج مع زمن المزج 120 min عند المُنتاببات نفسها، إذ لوحظ أن فعالية إزالة الصباغ DE % بلغت القيمة العظمى % 95.2 عند زمن المزج 120 min والذي يعد زمنًا كافيًا لتشكيل روابط بين الصباغ والبوليمير المطعم، إذ إنَّ زيادة زمن المزج إلى 180 min يؤدي إلى استقرار فعالية إزالة الصباغ وذلك بسبب انشغال جميع مواقع الامتزاز الفعالة على سطح البوليمير كما هو موضَّح في الشكل 14. ومن ثمَّ يكون زمن

4.3.4. تأثير درجة الحرارة:

دُرس تأثير درجة الحرارة في فعالية إزالة الصباغ، وذلك بتحضير عيّنتين من الصباغ مختلفتي درجة الحرارة وفق القيم $^{\circ}C (40, 50)$ ، حيث يُبين الجدول 5 فعالية إزالة الصباغ (DE %) في العيّنت المدروسة. وبالمقارنة مع درجة الحرارة $^{\circ}C 25$ عند المُنتاببات نفسها لوحظ أن فعالية إزالة الصباغ تبلغ قيمتها العظمى % 95.2 عند الدرجة $^{\circ}C 25$ ، إذ يُلاحظ في الشكل 15 تناقص فعالية إزالة الصباغ بزيادة درجة الحرارة، ويُعزى ذلك إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات بزيادة درجة الحرارة مما يؤدي إلى انخفاض التأثيرات بين الشحنات الموجبة للصباغ والشحنات السالبة للبوليمير فتتناقص فرص امتزاز الصباغ على البوليمير، إلى جانب ازدياد انحلالية صباغ أزرق الميتيلين بارتفاع درجة الحرارة، ومن ثمَّ يصعب امتزاز الصباغ [38]، لذا تكون درجة الحرارة المثلى لإزالة الصباغ $^{\circ}C 25$.

الجدول (5) فعالية إزالة الصباغ (%DE) باختلاف درجة الحرارة لأجل قيمة $M_1 78.2E^{-4}$ ميلي مول.

T (°C)	A	C (ppm)	M ₂ (mmol)	DE (%)	q (mg/g)
25	0.457	2.42	3.75E-04	95.2	3.45
40	1.172	6.39	9.97 E-04	87.25	3.16
50	1.36	7.43	11.6E-04	85.17	3.5



الشكل (15) تأثير درجة الحرارة في فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

نتيجةً لما سبق تكون المُنتاببات المُثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين كما في الجدول 6 حيث أزال البوليمير المطعم 95.2 % من صباغ أزرق الميتيلين ذو التركيز 50 ppm، وكانت سعة الامتزاز 3.45 mg/g.

الجدول (6) المُنتاببات المُثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين.

C ₀ (ppm)	pH	V (ml)	m (g)	S (rpm)	t (min)	T (°C)
50	9	50	0.6	400	120	25

ولتقييم أداء البوليمير المطعم في إزالة صباغ أزرق الميتيلين، قُورِن أداء هذا البوليمير مع أداء المواد المازة الطبيعية الواردة في الأدبيات كما في الجدول 7؛ إذ أبدى البوليمير المطعم فعالية عُظْمى (95.2 %) وسعة امتزاز عُظْمى (3.45 mg/g) في إزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين مقارنةً مع المواد المازة الأخرى.

الجدول (7) استخدام مواد مازة طبيعية لإزالة صباغ أزرق الميتيلين.

المادة المازة	أزرق الميتيلين (ppm)	q _m (mg/g)	%DE	المرجع
الكربون النشط	5 10 25	0.89 1.23 0.87	--	(C. O. Ijagbemi <i>et al.</i> , 2010, 963) [27]
Sorghum	50	--	93	(E. O. Oyelude <i>et al.</i> , 2012, 165) [28]
Desmodesmus	5 20	--	95.7 71.6	(A. T. Al-Fawwaz <i>et al.</i> , 2016, 97) [29]
الكربون النشط المعدل بمواد فعالة سطحياً أنيونية: سلفات لوريل الصوديوم (SLS) وسلفونات دوديسيل الصوديوم (SDS) ومواد فعالة كاتيونية: هكساديسيل تري ميتيل بروميد الأمونيوم (CTAB).	50 50 50		56 35 10	(Y. Kuang <i>et al.</i> , 2020, 4) [30]

5. الاستنتاجات:

جرى في هذا العمل تحضير بوليمير مطعم لألجينات الصوديوم مع بولي أكريل أميد واستخدامه لإزالة 50 ppm من صباغ أزرق الميتيلين، وذلك وفق المُتتَابِتات المُثَلَى، وهي تركيز البوليمير المُضَاف (الكتلة/الحجم = 0.6 g / 50 ml) والمزج بسرعة دوران 400 rpm وفي زمن قدره 120 min عند درجة الحرارة 25 °C و pH=9. وبيَّنت النتائج أن البوليمير أزال 95.2 % من صباغ أزرق الميتيلين ذي التركيز 50 ppm، وكانت سعة الامتزاز 3.45 mg/g.

المراجع:

- 1- Tripathy. Tridib, Singh. R, 2001. Characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate: A novel polymeric flocculant, Jour.Applied polymer science, V. 81, No. 13, pp. 3296–3308.
- 2- Elbedwehy. Ahmed, Atta. Ayman, 2020. Novel superadsorbent highly porous hydrogel based on arabic gum and acrylamide grafts for fast and efficient methylene blue removal, Jour. Polymers, V. 12, No. 2, pp. 1-16.
- 3- Mohammad. Noor, Atassi. Yomen, 2020. Adsorption of methylene blue onto electrospun nanofibrous membranes of polylactic acid and polyacrylonitrile coated with chloride doped polyaniline, Jour. Scientific reports, V. 10, No. 13412, pp. 1– 19.
- 4- Sarioglu. M, Atay. U, 2006. Removal of methylene blue by using biosolid, Jour. Global nest, V. 8, No. 2, pp. 113-120.
- 5- Forgacs. Esther, Cserha ti. Tibor, Oros. Gyula, 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, Jour. Environment international, V. 30, No. 7, pp. 953–971.
- 6- Adejumoke. A, Babatunde. O, Abimbola. P, 2018. Water pollution: Effects, prevention, and climatic impact, Jour. Intech open science - open minds, pp. 33-54.
- 7- Muruganandam. L, Kumar. M, Jena. Amarjit, 2017. Treatment of waste water by coagulation and flocculation using biomaterials, Jour. Materials science and engineering, V. 263, No. 3, pp. 1-11.
- 8- Butani. Siddharth, Mane. S, 2017. Coagulation/flocculation process for cationic, anionic dye removal using water treatment residuals– a review, Jour. science technology and management, V. 6, No. 4, pp. 1-5.
- 9- Teh. C, Wu. T, 2014. The potential use of natural coagulants and flocculants in the treatment of urban waters, Jour. Chemical engineering transactions, V. 39, pp. 1603-1608.
- 10- Gandhi. Asha, Verma. Surajpal, Imam. Syed, 2019. A review on techniques for grafting of natural polymers and their applications, Jour. Plant archives, V. 19, No. 2, pp. 972-978.
- 11- Sen. Gautam, Singh. Ram, Pal. Sagar, 2010. Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and characterization, Jour.Applied polymer science, V. 115, No. 1, pp. 63–71.
- 12- Sand. Arpit, Vyas. Aparna, Gupta. A, 2016. Graft copolymer based on (sodium alginate-g-acrylamide): Characterization and study of water

- swelling capacity, metal ion sorption, flocculation and resistance to biodegradability, *Jour. Biological macromolecules*, V. 90, pp. 37-43.
- 13- Rath. S, Singh. R, 1998. Grafted amylopectin: Applications in flocculation, *Jour. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, V. 139, No. 2, pp. 129–135.
 - 14- Bhattacharya. A, Misra. B, 2004. Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications, *Jour. Progress in polymer science*, V. 29, No. 8, pp. 767–814.
 - 15- Giri. Tapan, Pure. Sanjeet, Tripathi. Dulal, 2015. Synthesis of graft copolymers of acrylamide for locust bean gum using microwave energy: swelling behavior, flocculation characteristics and acute toxicity study, *Jour. Polímeros*, V. 25, No. 2, pp. 168-174.
 - 16- Giri. Tapan, Verma. Preeti, Tripathi. Dulal, 2014. Grafting of vinyl monomer onto gellan gum using microwave: Synthesis and characterization of grafted copolymer, *Jour. Advanced composite materials journal*, V. 24, No. 6, pp. 1-13.
 - 17- Sinnwell. Sebastian, Ritter. Helmut, 2007. Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis, *jour. chemistry*, V. 60, No. 10, pp. 729–743.
 - 18- Caulfield. Marcus, Qiao. Greg, Solomon. David, 2002. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides, *Jour. Chemical reviews*, V. 102, No. 9, pp. 3067-3083.
 - 19- Rinaudo. Marguerite, 2014. Biomaterials based on a natural polysaccharide: Alginate, *Jour. Tip revista especializada en ciencias químico-biológicas*, V. 17, No. 1, pp. 92-96.
 - 20- Fu. Shao, Thacker. Ankur, Sperger. Diana, 2011. Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties, *Jour. American association of pharmaceutical scientists*, V. 12, No. 2, pp. 453- 460.
 - 21- Comaposada. J, Marcos. B, Arnau. J, 2015. Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings, *Jour. Food science and technology*, V. 64, No. 1, pp. 212-219.
 - 22- Kakita. H, Kamishima. H, 2008. Some properties of alginate gels derived from algal sodium alginate, *Jour. Applied phycology*, V. 20, No. 5, pp. 543–549.

- 23- Szekalska. Marta, Pucilowska. Agata, Szymanska. Emilia, 2016. Alginate: Current use and future perspectives in pharmaceutical and biomedical applications, Jour.Polymer science, V. 2016, pp. 1-18.
- 24- Sachan. Nikhil, Pushkar. Seema, Jha. Antesh, 2009. Sodium alginate: The wonder polymer for controlled drug delivery, Jour.Pharmacy research, V. 2, No. 8, pp. 1191-1199.
- 25- Helmiyati. H, Aprilliza. M, 2017. Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent, Jour. Materials science and engineering, V. 188, No. 1, pp. 1-5.
- 26- Lee. Kuen, Mooney. David, 2012. Alginate: Properties and biomedical applications, Jour. Progress in polymer Science, V. 37, No. 1, pp. 106– 126.
- 27- Ijagbemi. Christianah, Chun. Ji, Han. Da, 2010. Methylene blue adsorption from aqueous solution by activated carbon: Effect of acidic and alkaline solution treatments, Jour. Environmental science and health, part A: Toxic/hazardous substances and environmental engineering, V. 45, No. 8, pp. 958–967.
- 28- Oyelude. E, Appiah-Takyi. Felix, 2012. Removal of methylene blue from aqueous solution using alkali-modified malted sorghum mash, Jour. Engineering and environmental sciences, V. 36, pp. 161 – 169.
- 29- Al-Fawwaz. Abdullah, Abdullah. Mufida, 2016. Decolorization of methylene blue and malachite green by immobilized desmodesmus sp. isolated from north jordan, Jour. Environmental science and development, V. 7, No. 2, pp. 95-99.
- 30- Kuang. Yu, Zhang. Xiaoping, Zhou. Shaoqi, 2020. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification, Jour. Water, V. 12, No. 2, pp. 1-19.
- 31- Odian. George, 2007. Principles of polymerization, Jour. Polymer science and technology general, V. 4th edition, pp. 1-812.
- 32- Pal. Sagar, Ghorai. S, Dash. M, 2011. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method, Jour. Hazardous materials, V. 192, No. 3, pp. 1580 – 1588.
- 33- Aji. Zaki, 2007. Grafting of poly(vinyl pyrrolidone) with citric acid using gamma irradiation, Jour. Nuclear instruments and methods in physics research section b, V. 265, No. 1, pp. 179-182.

- 34- Feira. José, Klein. Jalma, Forte. Maria, 2018. Ultrasound-assisted synthesis of polyacrylamide- grafted sodium alginate and its application in dye removal, Jour.Polimeros, V. 28, No. 2, pp. 139-146.
- 35- Craciun. Gabriela, Manaila. Elena, Ighigeanu. Daniel, 2019. New type of sodium alginate-g-acrylamide polyelectrolyte obtained by electron beam irradiation: Characterization and study of flocculation efficacy and heavy metal removal capacity, Jour.Polymers, V. 11, No. 2, pp. 1-19.
- 36- Mohammed. M, Shitu. A, Ibrahim. A, 2014. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: A review, Jour. chemical sciences, V. 4, No. 1, pp. 91-102.
- 37- Saputra. Ozi, Prameswari. Meyta, Kinanti. Valista, 2017. Preparation, characterization and methylene blue dye adsorption ability of acid activated-natural zeolite, Jour. Materials science and engineering, V. 172, No.012039, pp. 1-10.
- 38- Fil. Baybars, Özmetin. Cengiz, Korkmaz. Mustafa, 2012. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite, Jour. Bull. Korean chem. Soc, V. 33, No. 10, pp. 3184- 3190.