

## توصيف أغشية الكيتوزان واختبار فعاليتها في إزالة أيونات الكالسيوم من الأوساط المائية

خالد حب الرمان<sup>\*1</sup> سحر الحريري<sup>2</sup> إيمان البكري<sup>3</sup>

<sup>1</sup> طالب ماجستير (khaled.alruman@damascusuniversity.edu.sy).

<sup>2</sup> الأستاذ المشرف (sahar.alhariri@damascusuniversity.edu.sy).

<sup>3</sup> الأستاذ المشرف المشارك (albakri.iman@damascusuniversity.edu.sy).

### الملخص:

يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية كيتوزان (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%) انطلاقاً من محاليل بوليمرية بتركيز مختلفة (1-1.5-2) % وتوصيفها من خلال تعيين كل من الانتاج والمسامية ومتوسط أنصاف أقطار المسامات، فوجد أنّ أغشية الكيتوزان ذات خصائص هيدروفيلية، وأنّ زيادة تركيز المحلول البوليمري أدّى إلى انخفاض مسامية الغشاء ومتوسط أنصاف أقطار المسامات، وهذا الأمر انعكس بشكل واضح على قيم مُعدّلات التدفق وكفاءة الأغشية المُحصّرة في نبذ واحتجاز أيونات الكالسيوم، والتي عُينت باستعمال خلية الترشيح المسدود (Dead- End Filtration Cell)، وحقق غشاء الكيتوزان ذو التركيز 1.5% (Chi-1.5%) المواصفات المثلى من حيث قيم كل من الانتاج والمسامية ومتوسط أنصاف أقطار المسامات وقدرته في نبذ أيونات الكالسيوم مع معدل تدفق عالٍ نسبياً.

**الكلمات المفتاحية:** كيتوزان - غشاء - نبذ - انتاج - مسامية - تدفق.

تاريخ الإيداع: 2022/11/12

تاريخ الموافقة: 2023/2/1



حقوق النشر: جامعة دمشق -  
سورية، يحتفظ المؤلفون  
بحقوق النشر بموجب  
الترخيص  
CC BY-NC-SA 04

## Characterization of chitosan membranes and testing their efficiency in removing calcium ions from aqueous phases

**Khaled Hab Alrman<sup>1\*</sup>, Sahar Alhariri<sup>2</sup>, Iman Al Bakri<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Master Student (khaled.alruman@damascusuniversity.edu.sy).

<sup>2</sup> supervisor (sahar.alhariri@damascusuniversity.edu.sy).

<sup>3</sup> Associated supervisor (albakri.iman@damascusuniversity.edu.sy).

Department Of Chemistry, Faculty of Science, Damascus University, Syria.

### Abstract:

This research aims to prepare chitosan membranes (Chi-1%, Chi-1.5%, Chi-2%) from polymeric solutions at different concentrations (1-1.5-2) %, and characterize them. The degree of swelling, porosity, and the mean pore radius were determined. It was found that the prepared membranes have hydrophilic properties, and that increasing the concentration of the polymeric solution led to decrease in both the porosity and the mean pore radius. This was clearly reflected in the values of the flux rates and the efficiency of the prepared membranes in rejecting calcium ions, which were determined using a Dead-end filtration cell. The chitosan membrane with a concentration of 1.5% (Chi-1.5%) achieved the optimum specifications in terms of flux rate, porosity, mean pore radius, and rejected calcium ions with relatively high flux rates.

**Key Words:** Chitosan – Membrane – Swelling – Porosity -Rejection – Flux.

Received :2022/11/12

Accepted:2023/2/1

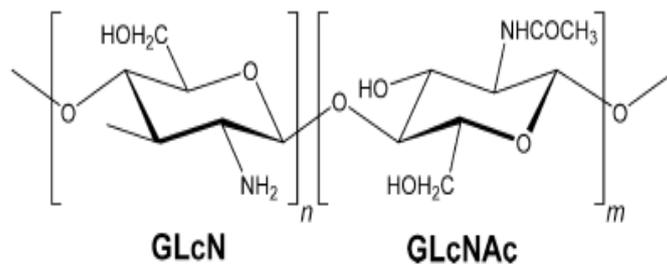


Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

## 1-المقدمة:

يُعدُّ الماء من أهم الموارد الطبيعية اللازمة لمختلف الاحتياجات البشرية (المنزلية -الزراعية-الصناعية)، ولبقاء واستمرار الكائنات الحية بشكل عام والانسان بشكل خاص [2,1]، وفي السنوات الأخيرة أثر النمو الصناعي وسوء استعمال المياه من قبل الأفراد على نحو صحيح في جودة المستقبالات المائية من خلال طرح كميات كبيرة جداً من الملوثات العضوية واللاعضوية على حدٍ سواء، والتي كان لها الأثر السلبي في صحة الانسان والحيوان وسلامة البيئة [4,3]. ثمة العديد من الطرائق التكنولوجية التي يُمكن الاعتماد عليها في معالجة المياه والمتمثلة في: التخثير الكيميائي والتندف، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي، والامتزاز، وغيرها من الطرائق الأخرى [4]. تُعدُّ تقانة الفصل باستعمال الأغشية البوليمرية ذات الخواص الامتزازية والتي تحوي على سطحها زمراً وظيفية مهمة مثل زمر السلفون والأمين والكربوكسيل من التقانات الحديثة الواعدة [5]، نظراً لاستهلاكها المنخفض للطاقة وأداء فصلها العالي وعدم احتياجها لاستعمال مواد كيميائية إضافية مقارنة مع الطرائق التقليدية الأخرى إضافة إلى أنها طريقة اقتصادية صديقة للبيئة وغير معقدة [6]. تُعدُّ طريقة انقلاب الطور (Phase inversion) من أكثر الطرائق شيوعاً في تحضير الأغشية البوليمرية، إذ يتحول المحلول البوليمري المستقر ترموديناميكياً من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة وفق خطوات محددة [7]، والتي يُمكن من خلالها الحصول على أغشية بمواصفات مختلفة ابتداءً من الأغشية الميكروية (Microfiltration) وانتهاءً بأغشية التناضح العكسي (Reverse Osmosis)، مع إمكانية استثمارها في مجالات تطبيقية مختلفة [8]. حظي الكيتوزان ومشتقاته أهمية كبيرة من قبل العديد من الباحثين حول العالم، نظراً لخصائصه الفريدة إذ يتصف الكيتوزان بأنه مادة قابلة للتحلل البيولوجي، ولا يملك أي صفات سميّة، ومتوافق حيويًا [9].

ومن الناحية البنوية فإنّ الكيتوزان عبارة عن بولي سكاريد ناتج عن ارتباط  $\beta$  (4,1) للوحدات المونوميرية N-أسيتيل D-غلوكوز أمين و D-غلوكوز أمين بروابط غليكوزيدية [10] وفق الشكل (1):



الشكل (1): بنية الكيتوزان [11]

يملك الكيتوزان المقدرة على تشكيل الأغشية المقاومة للعديد من المذيبات والأوساط القلوية [12]، وتتصف الأغشية القائمة على الكيتوزان بأنها ذات خصائص هيدروفيلية وامتزازية (adsorption) واضحة، ومقدرة على مخلبة (chelating) العديد من الأيونات المعدنية، وخصائص مضادة للميكروبات (antimicrobial)، ومضادة للحشف (antifouling)، نظراً لاحتواء الكيتوزان على العديد من الزمر الوظيفية عالية التفاعلية الكيميائية [13,14]، والتي تُكسبه الألفة نحو العديد من الملوثات السامة منها أيونات المعادن الثقيلة والأصبغة والمبيدات والفينولات [15]. تُعدُّ أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}$  من أكثر الأيونات ثنائية التكافؤ توفراً ضمن المياه السطحية والجوفية على حدٍ سواء [16]، وعلى الرغم من أنّ أيونات  $Ca^{2+}$  من العناصر الغذائية الرئيسة والتي لا غنى عنها كونها

تدخل ضمن الأنشطة الفيزيولوجية، إلا أن تناول الفرد مياه شرب حاوية على تراكيز عالية من  $Ca^{2+}$  لفترات زمنية طويلة، قد يؤدي في نهاية المطاف إلى تشكل الحصيات الكلوية [17]. أما صناعياً فإن ترسب أيونات  $Ca^{2+}$  عند درجات الحرارة العالية ضمن المراجل البخارية وأبراج التبريد والغلايات على هيئة طبقة داخلية يصعب إزالتها يقلل من كفاءة التوصيل الحراري مما يؤدي إلى العديد من المشاكل الصناعية الواضحة [16]. تُعد أيونات الكالسيوم من الأيونات الرئيسة المسببة لقساوة المياه وبالتالي فإن لها الأثر السلبي غير المرغوب على الفعالية التنظيفية للصابون والمواد الفعالة سطحياً [18]، لذلك فإن إزالة أيونات الكالسيوم بشكل تام أو تخفيض التراكيز العالية منها من الطور المائي سيكون له الأثر الإيجابي على الناحية الصناعية والاستخدام البشري على حدٍ سواء.

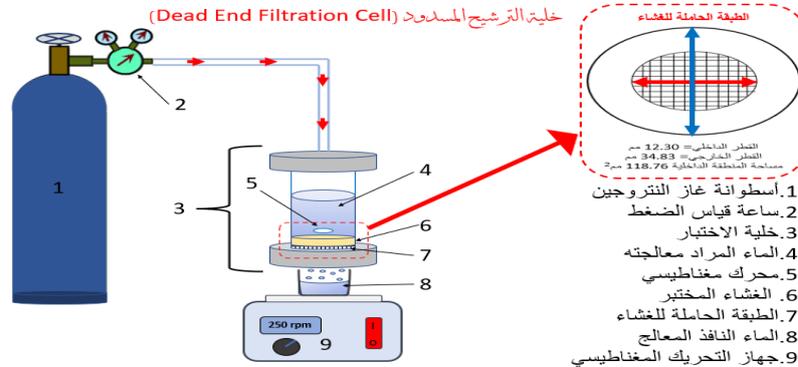
يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية كيتوزان من محاليل بوليمرية بتراكيز مختلفة وفق طريقة انقلاب الطور، وتوصيف الأغشية المحضرة من خلال تعيين: الانتاج والمسامية ومتوسط أنصاف أقطار المسامات، واختبار فعاليتها في إزالة أيونات الكالسيوم الموجودة في مياه صناعية محضرة مخبرياً باستعمال خلية الترشيح المسدود، مع تحديد تركيز المحلول البوليمري الذي يمكن استعماله لتحضير غشاء يحقق مقدرة نذب عالية نسبياً لأيونات  $Ca^{2+}$ ، مع مُعدّل تدفق مرتفع لما له من أثر إيجابي عند استعمال الغشاء في وحدات معالجة المياه.

## 2. مواد البحث وطرائقه:

### 1.2. المواد والأجهزة المستعملة:

- جهاز الأمواج فوق الصوتية من نوع (Rocker) (تايوان)، ميزان حساس بدقة 0.1 ملغ من نوع Precisa 240A (سويسرا)، فرن تجفيف من نوع (LTD,UK)، جهاز قياس الحموضة pH-meter Martini (هنغاريا)، مقياس لزوجة شعري (Ubbelohde Viscometer)، مقياس ثخانة إلكتروني (النمسا)، أطباق من البولي برويلين، خلية الترشيح المسدود (Dead-end filtration Cell) وهي من أكثر النماذج المخبرية استعمالاً من قبل العديد من المرجعيات المعنية بمجال معالجة المياه لاختبار كفاءة الأغشية، والتي تعتمد على تطبيق ضغط خارجي وعمودي على الماء المراد معالجته مع التحريك المغناطيسي له لإحداث حركة جائشة أي لرفع قيمة عدد رينولدز (Reynolds number) بحيث تكون  $Re > 2320$  وبالتالي يُصبح تراكم المادة المراد فصلها على سطح الغشاء أقل ما يُمكن مما يقلل من انسداد الغشاء، وقد أُعدت الوحدة من قبل الباحثين ويُوضح

الشكل (2) المخطط الرئيس للجهاز المُستعمل لاختبار الأغشية المحضرة [19].



الشكل (2): مخطط خلية الترشيح المسدود (مصمم محلياً)

- حمض كلور الماء (كثافة 1.19 g/ml، 37%) وحمض الخل الثلجي وكربونات الصوديوم والملح ثنائي الصوديوم لإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل ثنائي التمييه بنقاوة 99% وخلات الصوديوم ثلاثية التمييه من Paneac، هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة 98% من Scp Surechem Products، خلات الكالسيوم من Merck، حمض الأوكساليك ثنائي التمييه بنقاوة 99% وكربونات الكالسيوم بنقاوة 98% من BDH، مشعر الموركسيد من إنتاج Ar Grade، كيتوزان (وزنه الجزيئي 200,000 دالتون بدرجة نزع أسيتيل 95% وكثافة 0.52 غ/سم<sup>3</sup>) من شركة Golden-Shell Biochemical Co.ltd الصين.

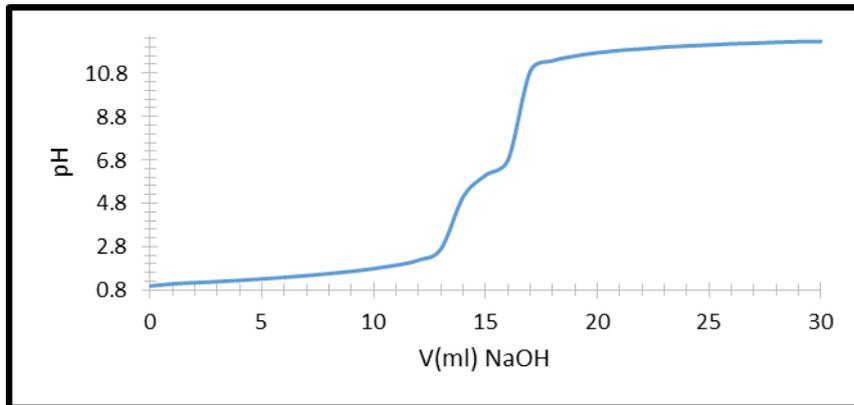
### 3. تنقية مسحوق الكيتوزان:

أذيب الكيتوزان ضمن محلول حمض الخل (0.1) مول/لتر مع التحريك المغناطيسي، ورُسِّح المحلول بعد ذلك للتخلص من الجسيمات المعلقة، ومن ثمَّ أُخذت الرشاحة الحمضية وأضيف لها محلول ممدد من هيدروكسيد الصوديوم 1% (وزن/حجم)؛ لترسيب الكيتوزان، وأخيراً غُسل الراسب بالماء المقطر وجُفِّف عند 40 °س حتى وزن ثابت (استعمل الكيتوزان النقي في التوصيف وتحضير الأغشية خلال جميع مراحل البحث).

### 4. توصيف مسحوق الكيتوزان:

#### 1.4. تعيين درجة نزع الأسيتيل (Degree of Deacetylation) بالاعتماد على المعايرة الكمونية:

عُينت درجة نزع الأسيتيل DDA% وذلك من خلال إذابة 0.05 غ من الكيتوزان ضمن 20 مل من محلول حمض كلور الماء 0.1 مول/لتر المقيس بكربونات الصوديوم، وضع المزيج بعد ذلك ضمن جهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة للتأكد من تمام انحلال البوليمر. تمت المعايرة بالطريقة الكمونية باستعمال محلول 0.1 مول/لتر من هيدروكسيد الصوديوم المقيس بحمض الأوكساليك، وسُجلت القراءات والحجوم الموافقة، وبعد ذلك رُسم منحنى pH بدلالة  $V_{NaOH}$  المضاف، وعُينت نقطتي التكافؤ الأولى والثانية وفق الشكل (3)، كُررت التجربة وأخذ المتوسط الحسابي n والانحراف المعياري sd وحُسب ( $n \pm sd$ )، (اعتمدت نفس الحالة في جميع مراحل البحث، حيث أن عدد التكرارات n=3).

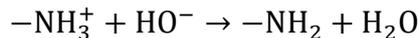


الشكل (3): منحنى المعايرة الكمونية لمحلول الكيتوزان

يُلاحظ من الشكل (3) أنه يُمكن تعيين نقطة التكافؤ الأولى والتي تُوافق تعديل الفائض من حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم المُضاف وفق ما يلي [11]:



ونقطة التكافؤ الثانية وتوافق تعديل زمر الأمين المبرتنة  $-NH_3^+$  الموجودة في الوحدات المونوميرية GLcN وفق ما يلي [11]:



أخيراً حُسبت درجة نزع الأسيتيل وفق العلاقة (1) والتي تُفترض أن الوزن الجزيئي للكيتوزان تتوافق مع الوزن الجزيئي للوحدات المونوميرية منزوعة الأسيتيل (أي لأجل قيم DDA% العالية) [11]:

$$DDA\% = 161 * 10^{-3} * (y - x) * \left(\frac{M}{w}\right) * 100 \quad (1)$$

تمثل -161: الوزن الجزيئي للوحدات المونوميرية منزوعة الأسيتيل بشكل تام (غ/مول)، x و y: تمثل كل من قيم نقطتي التكافؤ الأولى والثانية (مل) على الترتيب، M: التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، w: وزن عينة الكيتوزان. ويُمكن استعمال العلاقة (2) لحساب DDA% [11] وهي علاقة عامة تأخذ بعين الاعتبار الأوزان الجزيئية للوحدات المونوميرية المؤسّلة ومنزوعة الأسيتيل:

$$DDA\% = \frac{n_D}{n_D + n_A} = \frac{(y-x) * 10^{-3} * M}{(y-x) * 10^{-3} * M + \frac{w - ((y-x) * 10^{-3} * M * 161.16)}{203.19}} * 100 \quad (2)$$

تمثل -203.19: الوزن الجزيئي للوحدات المونوميرية المؤسّلة.

#### 2.4. تعيين الوزن الجزيئي اللزوجي الوسطي ( $M_v$ ) للكيتوزان:

عُيّن  $M_v$  من خلال إذابة 0.01 غ من الكيتوزان ضمن 100 مل من محلول (حمض الخل/خلات الصوديوم) <sup>(1)</sup> تركيز كل منهما (0.2/0.5) مول/لتر على الترتيب [20]، مع التعريض للأوج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة للتأكد من تمام انحلال البوليمر، وبالتالي الحصول على محلول أم بتركيز 0.01 غ/100 مل، وحُضّر من المحلول الأم خمسة محاليل وفق التراكيز التالية: (0.001-0.0008-0.0006-0.0004-0.0002) غ/100 مل. قيس زمن مرور المذيب  $t_0$  (ثانية) بين نقطتين محددتين وزمن مرور t كل من المحاليل السابقة (ثانية) بواسطة مقياس اللزوجة الشعري عند  $25 \pm 1$  °س، وحُسبت قيمة اللزوجة النسبية  $\eta_{rel}$  وفق العلاقة (3) واللزوجة النوعية  $\eta_{sp}$  وفق العلاقة (4) واللزوجة المختزلة  $\eta_{sp}/C$  وفق العلاقة (5) [21]:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

$$\eta_{sp} = \left(\frac{t}{t_0}\right) - 1 \quad (4)$$

<sup>(1)</sup> السبب في إضافة ملح خلات الصوديوم عند تعيين الوزن الجزيئي اللزوجي الوسطي للكيتوزان وذلك لتقليل التآفر الإلكترونيستاتيكي بين السلاسل البوليمرية موجبة الشحنة ضمن الأوساط الحمضية نتيجة برتنة زمر الأمين وبالتالي جعل قيمة اللزوجة المقاسة صحيحة [22].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\left[\left(\frac{t}{t_0}\right) - 1\right]}{C} \quad (5)$$

وبرسم العلاقة بين  $\eta_{sp}/C$  بدلالة  $C$  (g/100ml)، وبالاستقراء عند  $C=0$  فإن قاطع المحور  $y$  يُمثّل اللزوجة المميزة  $[\eta]$  وبالاستقادة من قيمة اللزوجة المميزة يُمكن حساب متوسط الوزن الجزيئي اللزوجي  $M_v$  وفق علاقة مارك هوينك (Mark-Houwink) العلاقة (6) [22]:

$$[\eta] = k \cdot M_v^\alpha \quad (6)$$

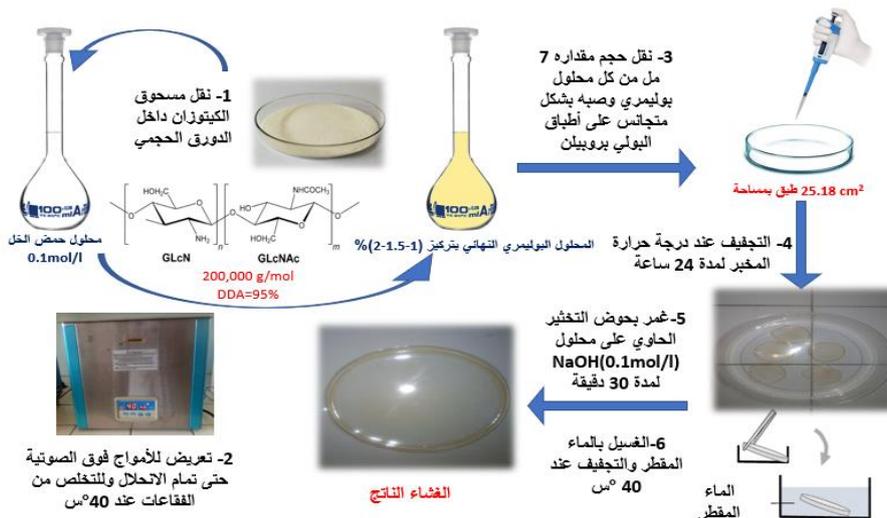
حيث أنّ قيمة  $\alpha$  و  $k$  للكيتوزان تساوي إلى 0.76 و  $3.5 \cdot 10^{-4}$  على الترتيب [20].

#### 5. تحضير الأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%):

حُضرت ثلاث أنواع من أغشية الكيتوزان (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%)، (وزن/حجم) % من خلال وضع 1-1.5-2 غ من مسحوق الكيتوزان ضمن دورق حجمي سعة 100 مل، ومن ثم أُضيف 75 مل من حمض الخل ذو التركيز 0.1 مول/لتر [23]، مع التعريض للأموح فوق الصوتية عند 40 ° س حتى تمام الانحلال والتخلص من الفقاعات ضمن المحلول [24]، وأخيراً أكمل الحجم إلى 100 مل باستعمال حمض الخل 0.1 مول/لتر للحصول على المحاليل بالتركيز المطلوبة (1-1.5-2) %.

نُقل 7 مل من كل محلول من المحاليل البوليمرية السابقة ووزع بشكل متجانس ضمن ثلاثة قوالب من البولي بروبيلين ذات مساحة 25.18 سم<sup>2</sup> وتركت المحاليل السابقة لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة المخبر بحيث يتبخر كامل المذيب ويصبح من الممكن إزالة الغشاء بسهولة عن القالب.

وضعت الأغشية المحضرة في حوض تخثير يحوي محلول من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مول/لتر لمدة 30 دقيقة لإزالة الآثار المتبقية من حمض الخل ولتعديل زمر الأمين المبرتنة من الغشاء الملحي، ومن ثم غُسلت الأغشية بالماء المقطر بشكل جيد للتخلص من المحلول القلوي الفائض، وجُفِّت عند 40 ° س [23] وأخيراً قيسَتْ ثخانة الأغشية المحضرة بتركيز مختلفة من الكيتوزان بواسطة مقياس الثخانة الإلكتروني، ويوضح الشكل (4) الخطوات المتبعة لتحضير الأغشية.



الشكل (4): خطوات تحضير أغشية الكيتوزان

6. توصيف الأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%):

1.6. تعيين درجة الانتباج (Degree of swelling) (%DS):

عُيُنَتْ درجة الانتباج DS% لكل غشاء، من خلال نزع الغشاء الجاف والموزون بدقة ضمن 100 مل من الماء المقطر لمدة 24 ساعة، ثم أخذ الغشاء المنتبج ووضع بين ورقتي ترشيح لمسح السطح الخارجي له ليؤزن مجدداً. وبالاعتماد على العلاقة (7) يمكن حساب درجة الانتباج [25]:

$$\%DS = \frac{(w_2 - w_1)}{w_1} * 100 \quad (7)$$

تمثل:  $w_1$  و  $w_2$  وزن الغشاء الجاف والمنتبج (غ) على الترتيب.

2.6. تعيين المسامية (Porosity) (%E):

عُيُنَتْ المسامية E% لأغشية الكيتوزان من خلال نزع الغشاء الجاف والموزون وذو أبعاد محددة مسبقاً ضمن 100 مل من الماء المقطر لمدة 24 ساعة، ثم أخذ الغشاء المنتبج ووضع بين ورقتي ترشيح لمسح السطح الخارجي له ليؤزن مجدداً، وبالاعتماد على العلاقة (8) يمكن حساب المسامية [26]:

$$\%E = \frac{(w_2 - w_1)}{(\rho_{\text{water}} \cdot s \cdot h)} * 100 \quad (8)$$

تمثل:  $w_1$  و  $w_2$  وزن الغشاء الجاف والمنتبج (غ) على الترتيب،  $\rho_{\text{water}}$  كثافة الماء، S: مساحة سطح الغشاء (سم<sup>2</sup>)، h: ثخانة الغشاء (سم).

3.6. تعيين معدل تدفق الماء النقي ( $Q_{pw}$ ):

عُيُنَ مُعَدَّلُ تدفق الماء النقي  $Q_{pw}$  للأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%) من خلال وضع الغشاء المُخْتَبَر على الطبقة الداعمة وربطه بإحكام بواسطة حابس مطاطي لمنع التسرب من الأطراف، ومن ثم أُضِيفَ 10 مل من الماء المقطر ضمن خلية الترشيح المسدود، وطُبِقَ ضغط مقداره 1 بار بواسطة غاز النتروجين مع التحريك المغناطيسي بسرعة 250 دورة/دقيقة. عُيُنَتْ كمية الماء النافذ خلال ساعة واحدة وحُسِبَ مُعَدَّلُ التدفق وفق العلاقة (9) [2]:

$$Q_{pw} = \frac{V}{S \cdot t} \quad (9)$$

تمثل  $Q_{pw}$ : معدل تدفق الماء النقي (لتر/متر<sup>2</sup>.ساعة)، V: حجم الماء النافذ (لتر)، S: مساحة السطح الفعال للغشاء (متر<sup>2</sup>) (الشكل (2))، t: الزمن (ساعة).

4.6. تعيين متوسط أنصاف أقطار المسامات  $r_p$ :

عُيُنَ متوسط أنصاف أقطار المسامات  $r_p$  للأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%)، وذلك بالاعتماد على طريقة (GEF) (Gurgert Elford Ferry) وبالاستعانة بنتائج الفقرتين (2.6) و (3.6). وبتطبيق العلاقة (10) يُمكن حساب متوسط أنصاف أقطار المسامات [27]:

$$r_p = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \cdot 8\mu \cdot h \cdot Q_{pw}}{\varepsilon \cdot S \cdot p}} \quad (10)$$

تمثل - $\varepsilon$ : مسامية الغشاء المُحصّر،  $\mu$ : لزوجة الماء ( $8.9 \times 10^{-4}$  باسكال. ثانية)،  $h$ : ثخانة الغشاء (متر)،  $Q_{pw}$ : معدل تدفق الماء النقي (متر<sup>3</sup>/ثانية)،  $S$ : مساحة سطح الغشاء الفعال (متر<sup>2</sup>)،  $P$ : الضغط المطبق (باسكال)،  $r_p$ : متوسط أنصاف أقطار المسامات (متر).

7. تعيين مقدرة أغشية الكيتوزان (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%) في نبد أيونات الكالسيوم من الأوساط المائية:

1.7. دراسة تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في نبد أيونات الكالسيوم:

حُصّر محلول صُنعي من خلاات الكالسيوم بتركيز  $C_p$  (0.01) مول/لتر، وأُخذ منه 10 مل وأضيف إلى خلية الترشيح المسدود بعد وضع الغشاء المُختبر على الطبقة الداعمة وربطه بإحكام بواسطة حابس مطاطي لمنع التسريب من الأطراف، ومن ثم أُجري التحريك المغناطيسي بسرعة 250 دورة/دقيقة، وطُبّق ضغط خارجي بواسطة غاز النتروجين مقداره 1 بار، وبعد ساعة واحدة جُمع الماء المعالج وُعُوير بواسطة EDTA (0.01) مول/لتر -المقيّس بكاربونات الكالسيوم- بوجود مشعر الموركسيد عند pH=12، إذ عُدّل pH الوسط باستعمال هيدروكسيد

الصوديوم 1 مول/لتر [28]، وكُررت التجربة لجميع الأغشية المحضرة (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%)، وبالاعتماد على العلاقة (11) يُمكن حساب مقدار النبد (Rejection) الذي يُمارسه الغشاء تجاه أيونات الكالسيوم [5]:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \quad (11)$$

تمثل - $R$ : النسبة المئوية لنبد أيونات الكالسيوم واستبقائها في الطور المائي ومنع مرورها عبر الغشاء،  $C_p$ : التركيز النهائي للماء المعالج (مول/لتر)،  $C_f$ : التركيز الابتدائي للمحلول الصنعي (مول/لتر).

2.7. دراسة تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في معدّل تدفق الماء المعالج  $Q_{tw}$ :

أضيف 10 مل من المحلول الصنعي لخلاات الكالسيوم (0.01) مول/لتر ضمن خلية الترشيح المسدود بعد وضع الغشاء المختبر على الطبقة الداعمة وربطه بإحكام باستعمال حابس مطاطي لمنع التسريب من الأطراف، ومن ثم أُجري التحريك المغناطيسي بسرعة 250 دورة/دقيقة، وطُبّق ضغط خارجي بواسطة غاز النتروجين مقداره 1 بار، وبعد ساعة واحدة جُمع الماء المعالج وُعُوين حجمه بدقة، وحُسب معدّل تدفق الماء المعالج  $Q_{tw}$  وفق العلاقة (9) [2].

## 8. النتائج والمناقشة:

9. توصيف مسحوق الكيتوزان:

1.9. تعيين درجة نزع الأسيتيل بالاعتماد على المعايرة الكمونية:

يبين الجدول (1) قيمة درجة نزع الأسيتيل DDA% بعد استقراء قيمتي نقطة التكافؤ الأولى والثانية من الشكل (3) وتطبيق العلاقتين (1) و(2) يُلاحظ أنّ قيمة DDA% المحسوبة قريبة من القيمة المُصرّح بها من قبل الشركة المصنعة والبالغة 95%.

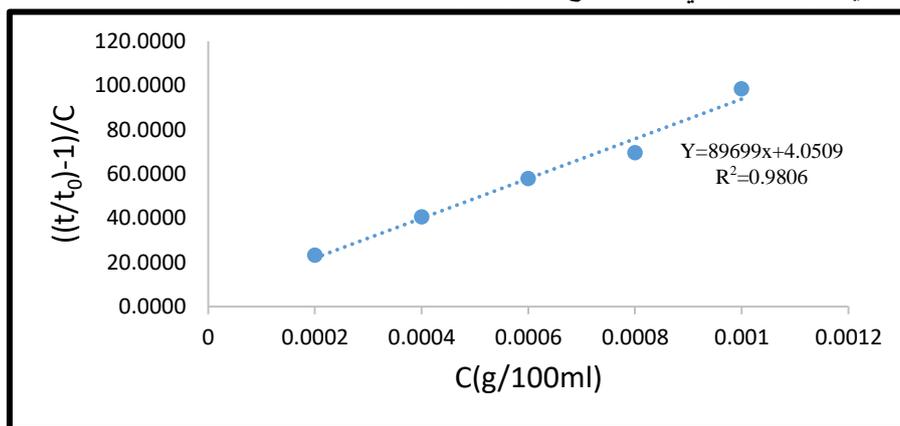
توصيف أغشية الكيتوزان واختبار فعاليتها في إزالة أيونات الكالسيوم من الأوساط المائية حب الرمان الحريري والبكري

الجدول (1): قيم درجة نزع الأسيتيل للكيتوزان

درجة نزع الأسيتيل % DDA	
العلاقة (2)	العلاقة (1)
97.40 ± 0.01	95.66 ± 0.25

2.9. تعيين الوزن الجزيئي اللزوجي الوسطي ( $M_v$ ) للكيتوزان:

يبين الشكل (5) العلاقة ما بين اللزوجة المختزلة  $(C/(t/t_0) - 1)$  بدلالة تركيز سلسلة المحاليل البوليمرية C ويُلاحظ أنّ قيمة اللزوجة المميزة  $[\eta]$  تساوي إلى 4.05 والتي تمثل قاطع محور الترتيب.



الشكل (5): العلاقة بين اللزوجة المختزلة وتركيز المحلول البوليمري

بتطبيق العلاقة (6) بلغ الوزن الجزيئي اللزوجي الوسطي للكيتوزان 222,106 دالتون وهي قريبة من القيمة المصرّح بها من قبل الشركة المصنعة والبالغة 200,000 دالتون.

10. توصيف الأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%):

1.10. ثخانة أغشية الكيتوزان المحضرة:

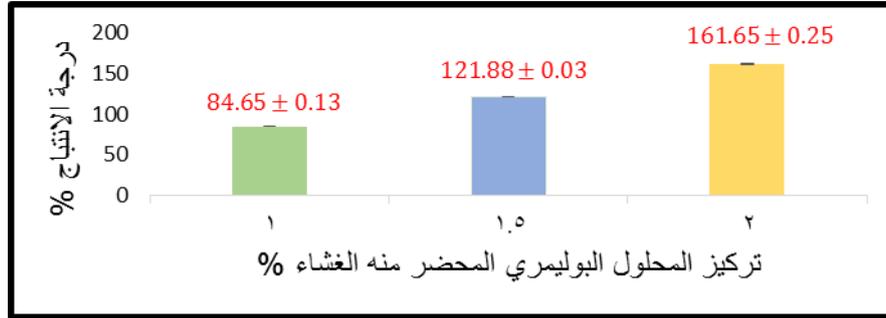
يُبين الجدول (2) ثخانة الأغشية (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%) المحضرة، ويُلاحظ أنّ ثخانة الغشاء تزداد بزيادة تركيز المحلول البوليمري الابتدائي بشكل واضح.

الجدول (2): ثخانة أغشية الكيتوزان المحضرة بتركيزات مختلفة

الغشاء	الثخانة (ميكرومتر)
Chi-1%	70
Chi-1.5%	100
Chi-2%	150

2.10. تعيين درجة الانتباج (%DS) (Degree of swelling):

يُبين الشكل (6) نتائج تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في قيم %DS لأغشية الكيتوزان.

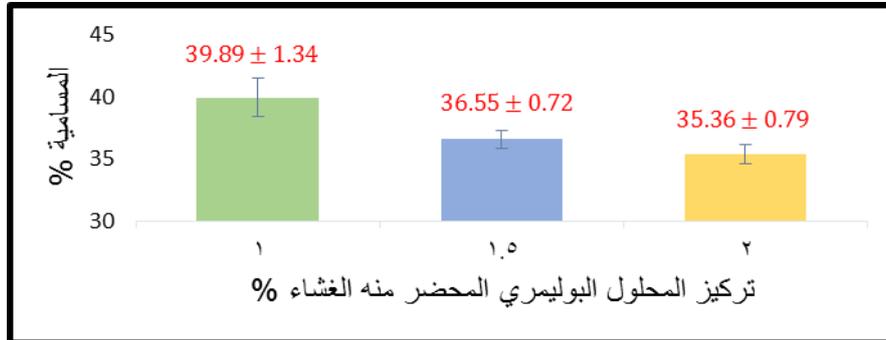


الشكل (6): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في درجة الانتاج

ويلاحظ من الشكل (6) تزايد في قيمة DS% بشكل طردي مع زيادة التركيز وذلك بسبب مقدرة الغشاء في احتجاز كمية أكبر من جزيئات الماء على سطحه الخارجي وضمن بنيته المسامية، وذلك بفضل زمر الأمين والهيدروكسيل ضمن السلاسل البوليمرية والقادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، وتزداد كمية الماء المرتبط مع الكيتوزان بزيادة تركيز المحلول البوليمري بشكل واضح وهذا ما أشار إليه كلٌّ من (Moe, T.S.etal) [29]، و (M. M. Abd El-Hady .etal) [30]، وتجدر الإشارة إلى أن القيم التي تم الحصول عليها تُشير إلى الخصائص الهيدروفيلية العالية نسبياً التي يتصف بها الكيتوزان، وإن قيمة الـ DS% العالية سيكون له الأثر الإيجابي على معدل التدفق  $Q(l/m^2.h)$  عبر الغشاء (هدف البحث).

### 3.10. تعيين المسامية (Porosity) (% $\epsilon$ ):

يُبين الشكل (7) نتائج تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في قيم  $\epsilon$  % لأغشية الكيتوزان.

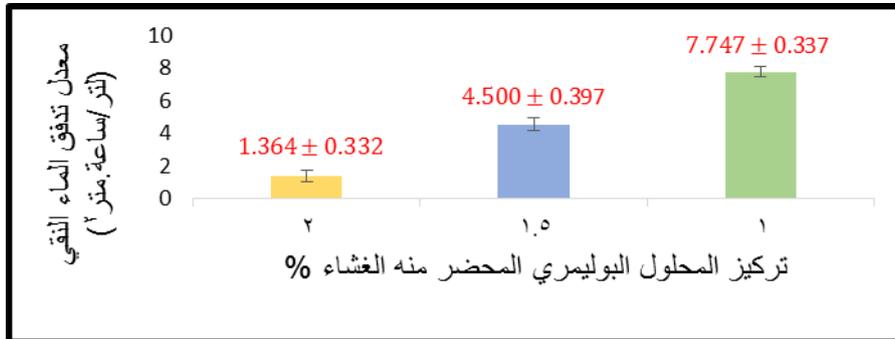


الشكل (7): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في المسامية

ويلاحظ من الشكل (7) أن النسبة المئوية للمسامات  $\epsilon$  % خلال واحدة السطح تتناقص بتزايد تركيز المحلول البوليمري المحضر منه الغشاء، وهذه النتيجة تتوافق مع ما توصل إليه (Ali Akbari, etal) [31] الذي بيّن أن زيادة التركيز يزيد من كثافة الكرات نصف المتبلورة (spherulites) المتشكلة خلال مرحلة التتوي (nucleation) - أي خلال مرحلة الانقلاب الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة - مع امكانية لتراكمها وتكدسها فوق بعضها البعض، وخاصة عند التراكيز العالية مما يؤدي إلى انخفاض في مسامية الأغشية الناتجة ومتوسط أنصاف أقطار المسامات.

### 4.10. تعيين مُعدّل تدفق الماء النقي $Q_{pw}$ :

يُبين الشكل (8) نتائج تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري المُستعمل لتحضير أغشية الكيتوزان في معدل تدفق الماء النقي  $Q_{pw}$ .

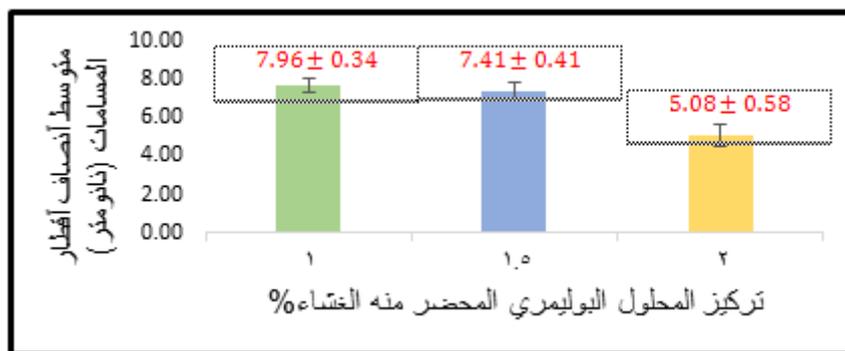


الشكل (8): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في معدل تدفق الماء النقي

يُلاحظ من الشكل (8) أنّ مُعدل تدفق الماء النقي  $Q_{pw}$  لأغشية الكيتوزان عالٍ نسبيًا [5] مقارنة مع أغشية PVDF [32] وهذا يتعلق بشكل وثيق بالخصائص الهيدروفيلية التي يتصف بها هذا البوليمر والمرتبطة بقيم DS، ولكن يُلاحظ انخفاض في  $Q_{pw}$  مع زياد تركيز المحلول البوليمري على الرغم من تزايد قيم DS (الشكل (6))، وذلك لأنّ زيادة التركيز ستؤدي إلى إنتاج أغشية ذات بنية محكمة وكثيفة من خلال التشابك الفيزيائي للسلاسل البوليمرية بفعل الروابط الهيدروجينية وقوى فاندرالس، وبالتالي تصبح نسبة المناطق المتبلورة عالٍ، وتتراص السلاسل كبير لدرجة أنّه عند التراكيز العالية جدًا يُمكن أن يُصبح الغشاء شبه كتيمة [12]، وهذا الأمر انعكس أيضًا بشكل واضح على قيم المسامية، إذ لوحظ انخفاض قيم  $\epsilon$  (الفقرة 3.10) ومتوسط أنصاف أقطار المسامات (الفقرة 5.10). بتزايد تركيز المحلول البوليمري، وبالتالي هناك صعوبة في مرور جزيئات الماء عبر الغشاء مما أدى إلى انخفاض  $Q_{pw}$ .

#### 5.10. تعيين متوسط أنصاف أقطار المسامات $r_p$ :

يُبين الشكل (9) نتائج تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري المُستعمل لتحضير أغشية الكيتوزان في متوسط أنصاف أقطار المسامات.



الشكل (9): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في متوسط أقطار المسامات

يُلاحظ من الشكل (9) تناقص في قيمة  $r_p$  للأغشية المحضرة مع زيادة تركيز المحلول البوليمري، وبالتالي فإن تزايد لزوجة المحلول من شأنه أن يقلل من نمو المسامات وتشكلها، وخاصة أن التراكيز العالية تكون المسافة بين الكرات نصف المتبلورة (spherulites) أقل ما يُمكن [31]، وهذا الأمر يتوافق مع نتائج (D. Ariono, etal) [33]. وبناءً على قيم  $r_p$  يُمكن القول أن الأغشية المحضرة من صنف الأغشية فائقة الترشيح (Ultrafiltration) [4]، وتجدر الإشارة إلى أن تركيز حوض التخثير ونوعه وزمن ودرجة حرارة التبخر عوامل من شأنها أن تؤثر بشكل كبير في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للأغشية الناتجة والتي يُمكن تفسيرها وفق مخطط الحالة ثلاثي المكون (Ternary phase diagram) [34].

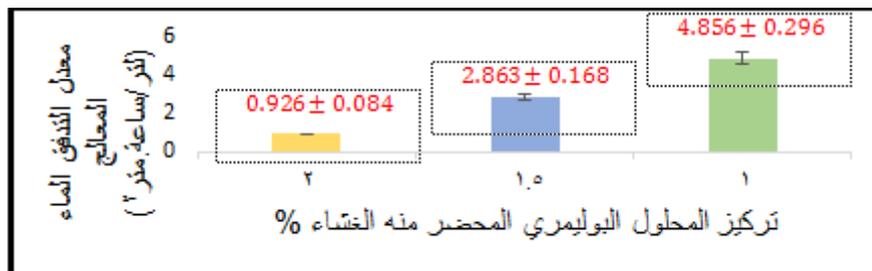
### 11. تعيين مقدرة أغشية الكيتوزان (Chi-2%, Chi-1.5%, Chi-1%) في نبذ أيونات الكالسيوم من الأوساط المائية:

#### 1.11. دراسة تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في نبذ أيونات الكالسيوم ومعدل تدفق الماء المعالج:

يُبين الشكل (10) و(11) نتائج تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري المُستعمل لتحضير أغشية الكيتوزان في النسبة المئوية لنبذ أيونات الكالسيوم %R ومعدل تدفق الماء المعالج  $Q_{TW}$  على الترتيب.



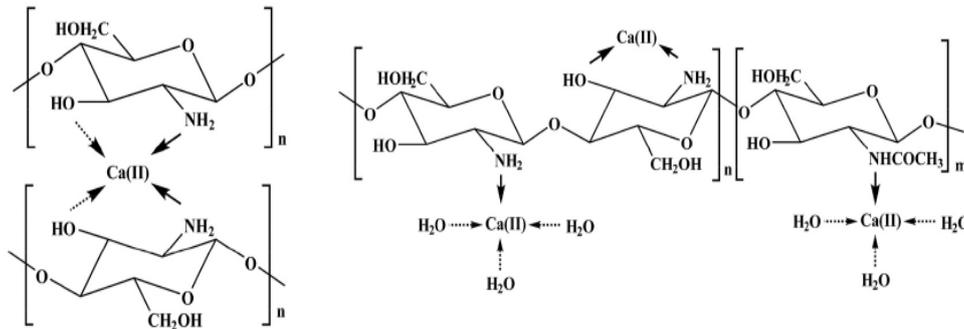
الشكل (10): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في نبذ أيونات الكالسيوم



الشكل (11): تأثير تغير تركيز المحلول البوليمري في معدل تدفق الماء المعالج

يُلاحظ من الشكل (10) أن مقدار نبذ أيونات الكالسيوم يزداد مع زيادة تركيز المحلول البوليمري والذي يُرافقه أيضًا انخفاض في قيم  $\epsilon$  (الفقرة 3.10). وقيم  $r_p$  (الفقرة 5.10). وبالتالي فإن للاستبعاد الحجمي أثرًا واضحًا في احتجاز أيونات الكالسيوم المميّهة ومنع مرورها عبر مسامات الغشاء واستبقاها ضمن الطور المائي وحدث ما يُعرف بالصدّ الأيوني (Ion rejection) [4]، علاوة على ذلك يُمكن لغشاء الكيتوزان أن يمتاز أيونات الكالسيوم سواءً على السطح الخارجي للغشاء أو ضمن بنيته المسامية، وفق آلية التعقيد وذلك بفضل الزمر الوظيفية الفعالة الموجودة على سطحه والمتمثلة بكل من زمر -OH و -NH<sub>2</sub> و -NH-(C=O)-CH<sub>3</sub> والقادرة على تشكيل روابط تساندية مع أيونات الكالسيوم وذلك بفضل الأشعاع الإلكترونيّة الحرة n العائدة للمدارات اللارابطة [35]، وهذا ما أشار إليه (Xunfan Wei, etal) [36] من خلال دراستهم الخواص الامتزازية للكيتوزان تجاه أيونات الكالسيوم، واقتروا

العديد من البنى ذات الصلة بالمعقد المتشكل Chi-Ca(II) وكيفية حدوث الارتباط بين الأيون والبوليمر، إذ يُمكن لأيون  $Ca^{2+}$  أن يرتبط مع زمري أمين أو أكثر وزمرة هيدروكسيل لنفس جزيئة الكيتوزان أو لسلاسل مختلفة وبالتالي تشكل جسور أو ما يُعرف بالمعقدات داخل الجزيء أما النمط الثاني فهو ارتباط أيون  $Ca^{2+}$  مع زمر الأمين بشكل معلق (متدلٍ) وفق الشكل (12).



الشكل (12): بنية المعقد Chi-Ca (II)[36]

تجدر الإشارة إلى أنّ النسبة المئوية العظمى لقيمة R% بلغت حوالي 30% بالاعتماد على الغشاء Chi-2% وباستعمال محلول صناعي من خلات الكالسيوم بتركيز ابتدائي 0.01 مول/لتر، مع تطبيق ضغط 1بار، أي تم تخفيض تركيز أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}$  من الطور المائي وفق الشروط المدروسة ولم يتم ازالتها بشكل تام، وتجدر الإشارة إلى أنّه من الممكن الاستفادة من المعقد المتشكل بين الكيتوزان وأيونات الكالسيوم Chi-Ca (II) في تطبيقات شتى منها ما صرّح به (M. Chakraborty, etal) [37] إلى إمكانية استعمال المعقد Chi-Ca (II) في إزالة الفلوريدات من المياه، وبالتالي من الممكن استثمار الغشاء الناتج عن مرحلة المعالجة في مجالات أخرى وعدم رميه دون فائدة.

يُلاحظ من الشكل (11) إلى أنّ قيمة  $Q_{iw}$  تتخفض بشكل واضح مع زيادة تركيز المحلول البوليمري المحضّر منه الغشاء لنفس السبب المطروح ضمن الفقرة (4.10). ولكن بالمقارنة

يُلاحظ أنّ قيمة  $Q_{iw}$  أقل من قيمة  $Q_{pw}$  لكل غشاء، وذلك لأنّ الضغط الأسموزي  $\pi$  يزداد بزيادة تركيز المحلول الملحي، وبالتالي لكي تُصبح قيمة  $Q_{iw}$  مساوية إلى قيمة  $Q_{pw}$  يجب رفع الضغط المطبق على الغشاء للتغلب على الضغط الأسموزي  $\pi$ ، وبالتالي الوصول إلى نفس قيمة مُعدّل التدفق بين كلتا الحالتين وقد توافقت ذلك مع نتائج (Mohammed, S. A.etal) [38]، وتُلاحظ هذه الظاهرة بشكل واضح عند تحلية مياه البحر باستعمال تقانة التناضح العكسي، إذ تصل قيم الضغوط المطبقة إلى حوالي (40-70) بار وذلك بسبب الملوحة العالية لمياه البحر [39].

## 12. تحديد تركيز المحلول البوليمري الأمثل لتحضير غشاء الكيتوزان:

بناءً على نتائج التوصيف والاختبارات السابقة يُمكن القول أنّ التركيز الأمثل للمحلول البوليمري الذي يُمكن استعماله لتحضير الغشاء هو 1.5 %، إذ أنّه وبالاعتماد على الغشاء Chi-1.5 % يُمكن إزالة حوالي 25% من أيونات الكالسيوم وفق الشروط المدروسة (بتركيز ابتدائي من خلات الكالسيوم 0.01 مول/لتر، وبتطبيق ضغط 1 بار) مع قيمة تدفق حوالي 3 لتر/متر<sup>2</sup>. ساعة، وتجدر الإشارة إلى أنّه لا يوجد فرق معنوي يُذكر يتعلق بقيمة R% لكل من الغشاء Chi-2% و Chi-1.5% إذ أنّ قيمة R% للغشاء Chi-2% أعلى بحوالي 5% مقارنة بالغشاء Chi-1.5% وبالمثل فإنّ قيمة R% للغشاء Chi-1% منخفضة بشكل واضح - على الرغم من قيمة  $Q_{iw}$  العالية له- وهي أقل من قيمة R% للغشاء Chi-1.5% بحوالي 10% (الشكل (10))، وفيما يتعلق

بمعدل تدفق الماء المعالج فإن قيمة  $Q_{tw}$  للغشاء % Chi-1.5 حوالي 3 أضعاف قيمة  $Q_{tw}$  للغشاء % Chi-2 (الشكل (11))، وبالتالي من الأفضل الاعتماد على التركيز 1.5% لأنه حقق حالة توازن بين كل من قيمة  $Q_{tw}$  و R% ولا حاجة لاعتماد تراكيز أعلى من ذلك، لأنه عند استعمال الغشاء % Chi-1.5 ستكون كمية الماء التي تُنتجها وحدة المعالجة خلال واحدة الزمن أعلى بشكل واضح من كمية الماء الناتجة عن وحدة معالجة تستعمل الغشاء % Chi-2 دون وجود فرق معنوي كبير يتعلق بمواصفات الماء المعالج، وإن لهذا الأمر أثرًا مهمًا على الناحيتين الاقتصادية والزمنية للعملية الانتاجية، وأخيرًا من الممكن الاعتماد على الغشاء % Chi-1.5 كركيزة أساسية يُمكن الانطلاق منها بغية تحسين خصائص الغشاء إما من خلال اجراء تحوير كيميائي في بنية الكيتوزان [3] أو من خلال الخلط الفيزيائي [5] أو التحميل على بوليمرات أخرى [2].

### 13. الاستنتاجات:

1. حُضرت ثلاثة أغشية من الكيتوزان انطلاقًا من محاليل بوليمرية بتراكيز (1-1.5-2)%، ووصفت بطرائق مختلفة (الانتاج-المسامية-متوسط أنصاف أقطار المسامات-معدل تدفق الماء النقي)، ووجد أنّ أغشية الكيتوزان ذات خصائص هيدروفيلية عالية نسبيًا، وأنّ زيادة تركيز المحلول البوليمري المحضّر منه الغشاء أدّى إلى تخفيض المسامية ومتوسط أنصاف أقطار المسامات، ويُعزى السبب في ذلك لزيادة التشابك الفيزيائي بين السلاسل البوليميرية والذي يؤدي لإنتاج أغشية ذات بنية كثيفة ومعقدة.
2. اختُبرت الأغشية المُحضرة من خلال تعيين مقدرتها على نبذ أيونات الكالسيوم، باستعمال محلول صناعي من خلات الكالسيوم 0.01 مول/لتر، ولوحظ أنّ زيادة تركيز المحلول البوليميري المحضّر منه الغشاء يزيد من مقدرة الغشاء في نبذ الأيونات ولكنه يؤدي إلى تخفيض مُعدل تدفق الماء المعالج.
3. أُقترحت الآلية التي يُمارسها الغشاء في نبذ واحتجاز أيونات الكالسيوم مع تبيان بنية المعقد المتشكل بين الكيتوزان وأيونات الكالسيوم مرجعيًا، ووجد أنّ الأغشية المحضرة قادرة على تخفيض تركيز أيونات  $Ca^{2+}$  وفق الشروط المدروسة.
4. وُجد أنّ تركيز المحلول البوليميري للكيتوزان 1.5% يُحقق الشروط المثلى بناءً على نتائج التوصيف والاختبارات.

التمويل : هذا البحث ممول من جامعة دمشق وفق رقم التمويل (501100020595).

**References:**

1. Saiful, S., Ajrina, M., Wibisono, Y., & Marlina, M. (2020). Development of chitosan/starch-based forward osmosis water filtration bags for emergency water supply. *Membranes*, 10(12), 41.
2. Ali, I., Raza, M. A., Mehmood, R., Islam, A., Sabir, A., Gull, N., & Khan, R. U. (2020). Novel Maleic Acid, Crosslinked, Nanofibrous Chitosan/Poly (Vinylpyrrolidone) Membranes for Reverse Osmosis Desalination. *International Journal of Molecular Scienc*.
3. Raza, A., Kayani, A., Sabir, A., Ahmad, A., Hussain, T., Raza, M. H., & Khan, R. U. (2020). Synthesis and investigation of desalinating, antibacterial, and mechanical properties of tetraethylorthosilicate crosslinked chitosan/polyethylene glycol (PEG-300) membranes for reverse osmosis, (137) (48870) .(
4. Suhaim, N. S., Kasim, N., Mahmoudi, E., Shamsudin, I. J., Mohammad, A. W., Mohamed Zuki, F., & Jamari, N. L. A. (2022). Rejection Mechanism of Ionic Solute Removal by Nanofiltration Membranes: An Overview. *Nanomaterials*, 12(3), 437.
5. El-Gendi, A., Deratani, A., Ahmed, S. A., & Ali, S. S. (2014). Development of polyamide-6/chitosan membranes for desalination. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(2), 169-173.
6. Khoerunnisa, F., Nurhayati, M., Annisa, N. A. A., Fatimah, S., Nashrah, N., Hendrawan, H., & Opaprakasit, P. (2022). Effects of Benzalkonium Chloride Contents on Structures, Properties, and Ultrafiltration Performances of Chitosan-Based Nanocomposite.
7. Hołda, A. K., & Vankelecom, I. F. (2015). Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(27). (
8. M. Mulder,(2000) MEMBRANE PREPARATION/ Phase Inversion Membranes, University of Twente, Enschede.
9. Mello, R. S., Bedendo, G. C., Nome, F., Fiedler, H. D., & Laranjeira, M. (2006). Preparation of chitosan membranes for filtration and concentration of compounds under high pressure process. *Polymer Bulletin*, 56(4), 447-454.
10. Srinivasan, H., Kanayairam, V., & Ravichandran, R. (2018). Chitin and chitosan preparation from shrimp shells *Penaeus monodon* and its human ovarian cancer cell line, PA-1. *International journal of biological macromolecules*, 107, 662-667.
11. Pérez-Álvarez, L., Ruiz-Rubio, L., & Vilas-Vilela, J. L. (2018). Determining the deacetylation degree of chitosan: Opportunities to learn instrumental techniques. *Journal of Chemical Education*, 95(6), 1022-1028.
12. Yang, T., & Zall, R. R. (1984). Chitosan membranes for reverse osmosis application. *Journal of food science*, 49(1), 91-93.
13. Kumar, S., Ye, F., Dobretsov, S., & Dutta, J. (2019). Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications. *Applied Sciences*, 9(12), 2409.
14. Xu, D., Hein, S., & Wang, K. (2008). Chitosan membrane in separation applications. *Materials Science and Technology*, 24(9), 1076-1087.
15. "Pandey, N., Shukla, S. K., & Singh, N. B. (2017). Water purification by polymer nanocomposites: an overview. *Nanocomposites*, 3(2), 47-66 .".
16. [16] Kim, J., Jain, A., Zuo, K., Verduzco, R., Walker, S., Elimelech, M., & Li, Q. (2019). Removal of calcium ions from water by selective electrosorption using target-ion specific nanocomposite electrode. *Water research*, 160, 445-453.
17. Bellizzi, V., DeNicola, L., Minutolo, R., Russo, D., Cianciaruso, B., Andreucci, M., & Andreucci, V. (1999). Effects of water hardness on urinary risk factors for kidney stones in patients with idiopathic nephrolithiasis. *Nephron*, 81(Suppl. 1), 66-70.
18. Wang, Z., Feng, Z., Yang, L., & Wang, M. (2021). Effective Removal of Calcium and Magnesium Ions from Water by a Novel Alginate–Citrate Composite Aerogel. *Gels*, 7(3), 125.
19. Celeste C. Todaro, Henry C. Vogel, *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook*, 3rd Edition - March 25, (2014), United States of America.

20. Abd-Elhakeem, M. A., Ramadan, M. M., & Basaad, F. S. (2015). Removing of heavymetals from water by chitosan nanoparticles.
21. Norzita, Y., Norhashidah, T., & Maznah, M. (2011). Determination of viscosity-average molecular weight of chitosan using intrinsic viscosity measurement.
22. Costa, C. N., Teixeira, V. G., Delpech, M. C., Souza, J. V. S., & Costa, M. A. (2015). Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 133, 245-25.
23. Nakayama, R. I., Katsumata, K., Niwa, Y., & Namiki, N. (2020). Dependence of water-permeable chitosan membranes on chitosan molecular weight and alkali treatment. *Membranes*, 10(11), 351.
24. Ali, H., Dilshad, M. R., Haider, B., Islam, A., Akram, M. S., Jalal, A., & Hussain, S. N. (2022). Preparation and characterization of novel Polyamide-6/Chitosan blend dense membranes for desalination of brackish water. *Polymer Bulletin*, 79(6), 4153-4169.
25. "De Oliveira, H. C. L., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2008). Chitosan-poly (acrylic acid) polyelectrolyte complex membranes: preparation, characterization and permeability studies. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 19(2), 143-160.
26. Zeng, X., & Ruckenstein, E. (1996). Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Industrial & Engineering chemistry research*, 35(11), 4169-4175.
27. Chen, F., Shi, X., Chen, X., & Chen, W. (2018). An iron (II) phthalocyanine/poly (vinylidene fluoride) composite membrane with antifouling property and catalytic self-cleaning function for high-efficiency oil/water separation. *Journal of membrane science*.
28. Clescert.S.L,Greenberg.E,A,Eaton.D.A,(1999),Standard methods for the Examination of Water and Wastewater,American Public Health Association, SMWW 1000-3000,C2340,180-185.
29. Moe, T., & Khaing, T. (2014). Lactic acid–chitosan films’ properties and their in vivo wound healing activity. *International Journal of Medical, Health, Biomedical, Bioengineering and Pharmaceutical Engineering*, 8(9), 633-637.
30. Abd El-Hady, M. M., & Saeed, S. E. S. (2020). Antibacterial properties and pH sensitive swelling of insitu formed silver-curcumin nanocomposite based chitosan hydrogel. *Polymers*, 12(11), 2451.
31. Akbari, A., & Yegani, R. (2012). Study on the impact of polymer concentration and coagulation bath temperature on the porosity of polyethylene membranes fabricated via TIPS method. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 1(2), 100-107.
32. Thürmer, M. B., Poletto, P., Marcolin, M., Duarte, J., & Zeni, M. (2012). Effect of non-solvents used in the coagulation bath on morphology of PVDF membranes. *Materials Research*, 15, 884-890.
33. Ariono, D., Aryanti, P. T. P., Subagjo, S., & Wenten, I. G. (2017, January). The effect of polymer concentration on flux stability of polysulfone membrane. In *AIP Conference Proceedings (Vol. 1788, No. 1, p. 030048)*. AIP Publishing LLC.
34. Strathmann, H., & Kock, K. (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, 21(3), 241-255.
35. Nechita, P. (2017). Applications of chitosan in wastewater treatment. *Biological activities and application of marine polysaccharides*, 1, 209-228.
36. Wei, X., Chen, S., Rong, J., Sui, Z., Wang, S., Lin, Y., ... & Huang, D. (2021). Improving the Ca (II) adsorption of chitosan via physical and chemical modifications and charactering the structures of the calcified complexes. *Polymer Testing*, 98, 107192.
37. M. Chakraborty, M. Pandey, P.K. Pandey, Defluoridation of drinking water using calcium modified chitosan, *Asian J. Chem.* 29 (2) (2017) 393–397.
38. Mohammed, S. A., Abbas, A. D., & Sabry, L. S. (2014). Effect of operating conditions on reverse osmosis (RO) membrane performance. *J Eng*, 20, 61-70.
39. Bernacka, E., Jaroszek, H., Turek, M., Dydo, P., Czechowicz, D., & Mitko, K. (2021). Application of Waste Glycerol as a Draw Solution for Forward Osmosis. *Membranes*, 12(1), 44.

