مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الهندسية الكيميائية والبترولية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 48 . العدد 4

1448 هـ - 2026 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص **المدير المسؤول عن المجلة**

أ. د. وليد حمادة	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الإنسانية**
د.نعيمة عجيب	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية**

د.محمد فراس رمضان	عضو هيئة التحرير
د. مضر سعود	عضو هيئة التحرير
د. ممدوح عبارة	عضو هيئة التحرير
د. موفق تلاوي	عضو هيئة التحرير
د. طلال رزوق	عضو هيئة التحرير
د. أحمد الجاعور	عضو هيئة التحرير
د. الياس خلف	عضو هيئة التحرير
د. روعة الفقس	عضو هيئة التحرير
د. محمد الجاسم	عضو هيئة التحرير
د. خليل الحسن	عضو هيئة التحرير
د. هيثم حسن	عضو هيئة التحرير
د. أحمد حاج موسى	عضو هيئة التحرير

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

سورية . حمص . جامعة حمص . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

. موقع الإنترنت : www.homs-univ.edu.sy

. البريد الالكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة حمص

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :**

يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):**

عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1- مقدمة

2- هدف البحث

3- مواد وطرق البحث

4- النتائج ومناقشتها .

5- الاستنتاجات والتوصيات .

6- المراجع.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب – الاقتصاد– التربية – الحقوق – السياحة – التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):**
- عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1. مقدمة.
2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
3. أهداف البحث و أسئلته.
4. فرضيات البحث و حدوده.
5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
7. منهج البحث و إجراءاته.
8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
9. نتائج البحث.
10. مقترحات البحث إن وجدت.
11. قائمة المصادر والمراجع.

7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:

أ- قياس الورق 17.5×25 B5.

ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 – يمين 2.5- يسار 2.5 سم

ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8

ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20

ـ كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي ـ العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.

ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.

8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.

9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة ـ الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة ـ سنة النشر ـ وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة ـ دار النشر وتتبعها فاصلة ـ الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة.

وفيما يلي مثال على ذلك:

–MAVRODEANUS, R1986– **Flame Spectroscopy**. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

ـــ بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة ـــ المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة ـــ أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.

مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases **Clinical Psychiatry News** , Vol. 4. 20 – 60

ج. إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة حمص

1. **دفع رسم نشر (50000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.**
2. **دفع رسم نشر (200000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .**
3. **دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .**
4. **دفع مبلغ (15000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
دراسة حساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة في القماش عن طريق علاقة التدرج الرمادي (Grayscale) ومقارنتها مع طريقة مرجعية	د.زياد سفور	36-11
دراسة تأثير بعض عوامل التشغيل على إنتاج الألياف بطريقة الغزل بالطرد المركزي	د. محمد ادريس	54-37
تقييم فعالية الفحم المنشط المصنّع من كوز الصنوبر في إزالة الكروم والكادميوم من مياه الصرف الناتجة عن معامل دباغة الجلود	د. م. فاطمة التركي	86-55
دراسة الشروط المثلى لاستخدام الكيتوزان في عملية الترويق مقارنة بالطريقة التقليدية وتأثير ذلك على جودة عصير التفاح خلال التخزين	محمد علي د. رمضان عطرة د. نسرين البيطار	114-87

دراسة حساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة في القماش عن طريق علاقة التدرج الرمادي (Grayscale) ومقارنتها مع طريقة مرجعية

د. زياد سفور – أستاذ مساعد في قسم هندسة الغزل والنسيج

الملخص:

يُعد المردود اللوني عند طباعة الأقمشة من العوامل الأساسية لإظهار جودة الطباعة والناحية الجمالية فيها. يتعلق المردود اللوني للطباعة بعوامل عديدة ومن أهمها نسبة تغلغل معجونة الطباعة ضمن القماش المطبوع. تتعلق نسبة تغلغل معجونة الطباعة بلزوجة المعجونة وطبيعة مكوناتها، وخصوصاً نوع المادة المثخنة ونسبتها في المعجونة. طُبقت طرائق عديدة لحساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة ضمن القماش، يرتكز أغلبها على القياسات الضوئية كقياس معامل الانعكاسية. تم في هذا البحث تطبيق طريقة ترتكز على القياسات اللونية، وذلك عن طريق إيجاد الاحداثيات اللونية (RGB)، ومن ثم حساب التدرج الرمادي (Grayscale). تم اقتراح علاقة رياضية لحساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة ضمن القماش المطبوع انطلاقاً من قيم التدرج الرمادي (Grayscale)، وتمت مقارنة النتائج مع طريقة أخرى مرجعية تعتمد قياس معامل الانعكاسية.

الكلمات المفتاحية:

معجونة الطباعة – المواد المثخنة – نسبة تغلغل المعجونة – القياس اللوني – معامل الانعكاسية – الاحداثيات اللونية ((RGB)) – التدرج الرمادي (Grayscale)

Studying the Calculation of Penetration Rate of Print Paste into Fabric Using the Grayscale Relationship and Compare it with a Reference Method

Dr. Ziad SAFFOUR - Assistant Professor in the Department of Spinning and Textile Engineering

Abstract:

Color yield in textile printing is a fundamental factor in showing print quality and aesthetic side. Color yield depends on several factors, most importantly the penetration rate of the printing paste into the printed fabric. This penetration rate is related to the paste's viscosity and composition, particularly the type and proportion of the thickening agent. Numerous methods have been applied to calculate the penetration rate of the printing paste into the fabric, most of which rely on optical measurements such as reflectance index. This research employs a method based on color measurements, specifically determining the (RGB) color coordinates and then calculating the Grayscale. A mathematical relationship is proposed to calculate the penetration rate of the printing paste into the printed fabric based on the Grayscale values, and the results are compared with a reference method that uses reflectance index measurement.

Keywords:

Print paste – Thickeners – Paste penetration rate – color measurement– Reflectance index – (RGB) color coordinates – Grayscale

1- المقدمة:

استخدمت طرائق عديدة لتزيين الأقمشة بزخارف ورسوم ونقوش ملونة، ولعل أبرزها إدخال خيوط ملونة في بنية القماش خلال عمليات النسج والحياكة والتطريز. إلا أن الطباعة بقيت من أبرز العمليات المستخدمة لتزيين الأقمشة نظراً لإمكانية تطبيقها في مراحل متأخرة من مراحل الإنتاج. تُعدّ الطباعة عملية شهيرة تُستخدم كمرحلة من مراحل صناعة النسيج لتعزيز المظهر الجمالي للقماش وإرضاء ذوق المشتري. تتكون معاجين الطباعة على مكونات عديدة، وتُعدّ المواد المثخنة المسؤولة عن إعطاء اللزوجة للمعاجين من أجل التحكم بتغلغل المعجونة ضمن القماش والحصول على حواف دقيقة للرسوم المطبوعة.

تؤثر لزوجة المادة المثخنة تأثيراً مهماً في تغلغل معجونة الطباعة بين الخيوط وفي بنية القماش، ويمكن أن يكون لذلك تأثيرٌ مسيطرٌ على المردود اللوني. يتم الحصول على مردود لوني مرتفع فقط عندما يكون تغلغل معجونة الطباعة بين الخيوط وداخلها أقل ما يمكن. يتعلق تغلغل المعجونة بلزوجة المادة المثخنة ، إلا أن بعض المواد المثخنة تعيق تغلغل المعجونة أكثر مما هو متوقع على أساس اللزوجة . تكون هذه حال النشاء، ويُعزى ذلك إلى البنية الناتجة في الماء والشبيهة بالهلام (Gel)، إذ يمكن للنشاء أن يحسن من المردود اللوني للطباعة فيشكل تكتلات نفوذها صعب ضمن القماش فتبقى على السطح، ولكن سيكون المردود اللوني جيد ظاهرياً، لأن ثباتية الصباغ ضد الاحتكاك ستكون منخفضة [2,1]. ويتأثر المردود اللوني وخواص الثباتية للعينات المطبوعة بطريقة استخلاص الصباغ في حال استخدمت أصبغة طبيعية في معاجين الطباعة [3].

كما تؤثر البنية المسامية والخاصية الشعرية المرتبطة بها في نسبة تغلغل مختلف المواد ضمن القماش والورق عند طباعتها، سواء أكانت معاجين أم أحبار طباعة أم مواد طلاء. تظهر هذه الحالة جليةً عند طباعة الأقمشة سواء أكان بمعاجين الطباعة التقليدية أم بأحبار

الطباعة الرقمية، وتلعب خصائص عديدة للقماش دوراً في هذه العملية، بما في ذلك طاقة سطح القماش، وقطبية الألياف في القماش، وخشونة سطح القماش والألياف [4].

اهتمت دراسات عديدة بحساب نسبة تغلغل معاجين أو أحبار الطباعة على الأقمشة أو الورق، وذلك من أجل تقييم المردود اللوني للطباعة وإعادة إنتاج اللون مرات عديدة. الأمر ذاته مطبق لحساب نسبة تغلغل مواد الطلاء المطبقة على الأقمشة خلال عملية الطلاء أو التغطية (Coating) ضمن المعالجات النهائية للأقمشة، وإن كان الهدف من حساب نسبة التغلغل في هذه العملية مختلف عن عملية الطباعة ويرتبط بالخواص الوظيفية للطلاء المطبق. فقد قام (AlAtrash) (2025) بحساب نسبة تغلغل الحبر الناقل للكهرباء في القماش، والمطبق عن طريق الطلاء بالسكين، وذلك بهدف حساب الناقلية الكهربائية عبر طبقة الحبر الناقل، إذ إن الناقلية الكهربائية تتعلق بسماكة طبقة الحبر المطبق أي بنسبة تغلغل الحبر الناقل [5].

ومع ازدياد شيوع الطباعة الرقمية النافثة للحبر في طباعة المنسوجات لما توفره من مرونة أفضل في الإنتاج، ازداد اهتمام فنيي الطباعة والمصممين بهذه التقنية. تُعدّ خاصية تغلغل الحبر في القماش عنصراً أساسياً في إنتاج ألوان عالية التشبع، لأن الطباعة النافثة للحبر طريقة لا تلامسية، إذ لا يلامس رأس المحبرة سطح القماش. وقد دُرست على نطاق واسع كيفية تأثير ظاهرة تغلغل الحبر عند الطباعة النافثة للحبر في تشتت الضوء في الركيزة المطبوعة، مما يؤثر بدوره في القيم اللونية للألوان المطبوعة. وقد وُجد أن زيادة تغلغل الحبر ضمن الركيزة تُقلل من نطاق الألوان ودقة إعادة إنتاج الدرجات اللونية [6].

اعتمدت أبحاث عديدة تقييم عمق تغلغل الحبر في الورق عن طريق قياس عمق طبقة الحبر بالتصوير المجهري، فقد وجد (Kappel) وزملاؤه (2009) أن طباعة الورق غير المطلي يؤدي إلى اختراق حبر الطباعة داخله نظراً للبنية المسامية والخاصية الشعرية في الورق، مما يؤدي إلى تناقص كثافة الطبعة وانخفاض في قوة اللون والكفاءة البصرية

للطباعة. وقد قاموا بتقديم طريقتين لقياس تغلغل حبر الطباعة في الورق. تعتمد كلتا الطريقتين على قطع عينة من الورق المطبوع، ثم تقييم عمق تغلغل حبر الطباعة في المقطع العرضي للورق باستخدام تحليل الصور الرقمية. تم في الطريقة الأولى غمر عينة الورق في الراتنج، وقد تم اختيار الراتنج المناسب لتجنب التفاعلات الضارة بين حبر الطباعة والراتنج. ثم قطعت الأوراق عرضياً باستخدام المشراح (Microtome) وهو أداة تستخدم لقطع المادة إلى شرائح رقيقة جداً ، ومن ثم صورت هذه الشرائح تحت مجهر ضوئي، وقيس عمق تغلغل حبر الطباعة وتوزعه لاحقاً عن طريق تحليل الصور. اعتمدت الطريقة الثانية تحليل تغلغل الحبر باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عن طريق تحليل صور المقاطع العرضية للورق [7]. كما قام (Gaži) وزملاؤه (2025) بعمل مقطع عرضي للمواد المطبوعة لتحليل عمق تغلغل الحبر في المادة المطبوعة، وذلك باستخدام جهاز المشراح (Microtome). تم تحضير عينات المقطع العرضي بتقطيعها إلى شرائح بأبعاد محددة ومن ثم غمرها في راتنج الإيبوكسي الحاوي على مصلب. صُقلت العينات ولُمِّعت للحصول على صور مقطعية باستخدام مجهر ضوئي، ثم خضعت الصور الملتقطة لمزيد من التحليل باستخدام برنامج (ImageJ) لقياس عمق تغلغل الحبر [8].

استخدم (Yao) وزملاؤه (2022) طريقة التصوير المجهري لقياس عمق اختراق مسحوق البيغمنت المطبق على شرائح نفوذة باستخدام طابعة ثلاثية الأبعاد تعمل بالمسحوق الجاف للبيغمنت. كان الهدف من ذلك تقييم المردود اللوني للطباعة والتحكم الدقيق بالناحية الجمالية والأداء. تم إحداث قص في جوانب هذه الشرائح المطبوعة، ومن ثم تم التقاط صور جانبية بالمجهر الضوئي للركائز المطبوعة. تم بعد ذلك إجراء تحليل نوعي للصور المجهرية من أجل تفسير التغيرات اللونية وإيجاد أساليب تحليلية أكثر فعالية للتنبؤ الدقيق بإعادة إنتاج الألوان في الطباعة الملونة ثلاثية الأبعاد [9].

تبدو طريقة التصـــوير المجهري للمقطع الجانبي طريقة مجدية في تقييم تغلغل الحبر في الورق المطبوع، إلا أنها قد تكون أقل كفاءة في مجال تقييم تغلغل الحبر في الأقمشـــة المطبوعة نظراً للبنية المسامية العالية والقابلة للانضغاط في الأقمشة مقارنة بالورق، مما يؤثر سلباً في نتيجة الاختبار.

في حين اعتمدت أبحاث عديدة طرائق أخرى ترتكز على القياسات الضوئية في تقييم عمق تغلغل معجونة الطباعة أو مواد الطلاء ضمن القماش، وذلك نظراً لدقتها وسهولتها عند توفر الأجهزة المناسبة. تقوم هذه الطرائق على تطبيق الحسابات الرقمية بواسطة معادلات رياضية تتضمن بعض المعاملات التي يتم الحصول عليها بالقياسات الضوئية. فقد تم تقييم تغلغل معجونة الطباعة ضمن القماش (أي بمعنى آخر تقييم المردود اللوني للطباعة) عن طريق قياس معامل الانعكاسية في مواضع محددة من القماش المطبوع بواسطة القياسات الضوئية كما هو موضح في الشكل (1)، ومن ثم حساب نسبة تغلغل المعجونة (P%) من العلاقة الآتية:

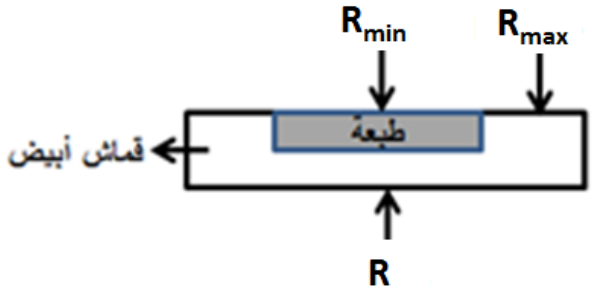
$$P = \frac{R_{\max} - R}{R_{\max} - R_{\min}} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

إذ إن:

R : معامل الانعكاس على الوجه الخلفي للقماش المطبوع

R_{min} : معامل الانعكاس على الوجه الملون للقماش

R_{max}: معامل الانعكاس للقماش الأبيض غير المطبوع



الشكل (1): أماكن قياس الانعكاسية في الأقمشة المطبوعة

عندما تكون ($R=R_{min}$) فإن كمية المعجونة على الوجه الخلفي تساوي كميتها على الوجه العلوي المطبوع، والتغلغل كامل (P=100%). أما عندما تكون ($R=R_{max}$) فذلك يعني أن المعجونة بقيت على السطح المطبوع، ولا يوجد تغلغل، ويبقى الوجه الخلفي أبيضاً (P=0). يتم الحصول على قيم معامل الانعكاس الثلاث (R_{max} ، R_{min} ، R) باستخدام مقياس الانعكاسية الضوئية (Spectrophotometer) المخصص للأقمشة. وقد طُبقت العلاقة (1) من قبل (Davard) (1999) في حساب نسبة تغلغل مواد الطلاء المطبقة على الأقمشة في عملية الطلاء بالسكين [10].

يُعد تطبيق علاقة (Kubelka–Munk) من الممارسات الشائعة لتقييم قوة اللون لمادة ملونة عموماً، والمواد النسيجية المصبوغة أو المطبوعة خصوصاً. ترتكز هذه العلاقة على قياس معامل الانعكاس على الركيزة الملونة باستخدام مقياس الطيف اللوني ومن ثم تطبيق علاقة (Kubelka–Munk) الآتية لحساب النسبة (K/S) [11]:

$$\frac{K}{S}=\frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{.....(2)}$$

إذ إن: R: معامل الانعكاس في الموضع المراد تقييم لونه

K: معامل محدد لنسبة التدفق الضوئي الممتص (معامل الامتصاص)

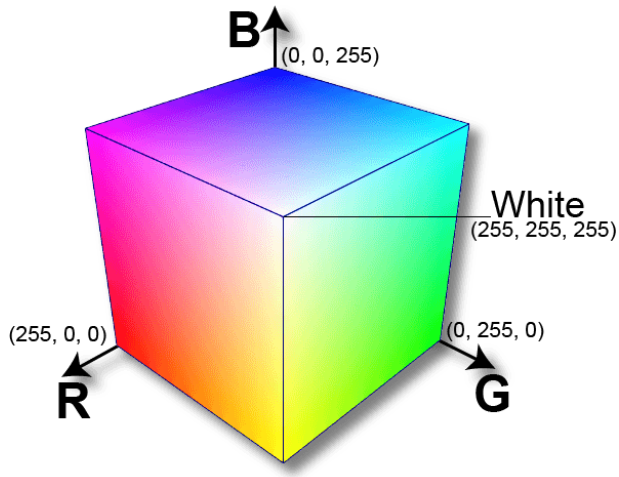
S: معامل محدد لنسبة التدفق الضوئي النافذ (معامل النفوذية)

K/S: نسبة متناسبة مع قوة لون المادة الملونة المدروسة.

في حين قامت بعض الدراسات بتقييم قوة اللون بالاعتماد على النموذج اللوني (RGB) والذي يرتكز على الألوان الثلاثة، الأحمر (Red) والأخضر (Green) والأزرق (Blue) وهي الألوان الأساسية للضوء، إذ يمثل هذا النموذج الألوان باستخدام قيم وحيدة للأحمر

والأخضـــر والأزرق. يعدُّ النظام اللوني (RGB) نظاماً جمعياً للألوان، إذ إن الألوان الأخرى كلها عبارة عن مزيج من هذه الألوان الأســاســية بنســب مختلفة. تَســتخدم هذه الصيغة اللونية الضوء المرسل لإظهار الألوان المستخدمة. يصلح هذا النظام للاستخدام فقط في الشــاشــات الرقمية لعرض الصــور (كشــاشــة الحاســوب، التلفاز، الهاتف، آلة التصــوير الرقمية ...). يتم تحديد كل لون باســتخدام ثلاث قيم تقع بين (0) و (255) لكل لون من الألوان الأحمر والأخضر والأزرق، إذ إن القيمة (0) تعني أن اللون غامق، والقيمة (255) تعني أن اللون فاتح (كما في الشكل 2). يحدد اللون النهائي عندما تمزج الألوان الأســـاســـيـة الثلاثـة بنســـب متعلقـة بقيمهـا. عنـد مزج الألوان بنســـب (RGB)=255, 255, 255)) يتم الحصـــول على اللون الأبيض، وإذا تم مزج الألوان بنسب (RGB)=0, 0, 0)) يتم الحصول على اللون الأسود [12].

يمثل التحويل إلى التدرج الرمادي (Grayscale) مجموعة ظلال كبيرة تقع ضمن المجال من (0) للون الأسود إلى (255) للون الأبيض، فكلما كانت القيمة للون ما أقرب للقيمة (0) كلما كان اللون أغمق، وكلما كانت أقرب للقيمة (255) لنفس اللون كان أفتح.



الشكل (2): الإحداثيات اللونية وفق النموذج اللوني (RGB)

يتم تقييم قوة اللون وفق هذه المعطيات عن طريق نموذج التدرج الرمادي (Grayscale model) وهو من أبسط النماذج، إذ يتحدد اللون فيه باستخدام قيمة محددة من (0) للأسود و (255) للأبيض. يتم الحصول على الملف الرقمي المناسب لصورة المادة المراد تحليل لونها، ومن ثم يتم إيجاد الاحداثيات اللونية الثلاثة (R, G, B) العائدة للون الأحمر والأخضر والأزرق. يتم تقييم قوة اللون للمادة بتعويض الاحداثيات اللونية الثلاثة (RGB) في العلاقة (3) لحساب قيمة التدرج الرمادي للون (Grayscale)، والتي تعبر عن قوة اللون، إذ يمثل التحويل إلى التدرج الرمادي مجموعة ظلال كبيرة تقع ضمن المجال من (0) للون الأسود إلى (255) للون الأبيض، فكلما كانت قيمة لون ما أقرب للقيمة (0) كلما كان اللون أغمق، وكلما كانت أقرب للقيمة (255) لنفس اللون كان أفتح. تعطى العلاقة (3) بالشكل الآتي [14,13]:

$$Grayscale = 0.299R + 0.587G + 0.114B \quad \text{.....(3)}$$

2- هدف البحث

نظراً لأهمية خاصية تغلغل معجونة الطباعة ضمن القماش المطبوع ودورها في تحديد مقدار المردود اللوني وجودة الطباعة، كان لا بد من إيجاد طرائق لحساب نسبة تغلغل المعجونة. تعد طريقة القياس الضوئي الأكثر استخداماً، ومنها الطريقة التي ترتكز على تطبيق العلاقة (1) بعد قياس معاملات الانعكاسية في مواضع محددة من القماش المطبوع. إلا أن هذه الطريقة تتطلب استخدام أجهزة خاصة مثل جهاز قياس الانعكاسية الضوئية، والتي قد لا تكون متاحة على نطاق واسع. نظراً لذلك يمكن اقتراح طرائق أخرى ترتكز على القياسات اللونية باستخدام وسائل متاحة مثل الماسح الضوئي الموصول مع حاسوب مجهز ببرنامج (Image-J).

يهدف البحث إلى صياغة علاقة لحساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة في القماش. ترتكز هذه الطريقة على إيجاد الاحداثيات اللونية (RGB)، ومن ثم حساب التدرج الرمادي

(Grayscale) وفق العلاقة (3). تُقارن بعد ذلك العلاقة المقترحة مع العلاقة (1) كطريقة مرجعية في الدراسة.

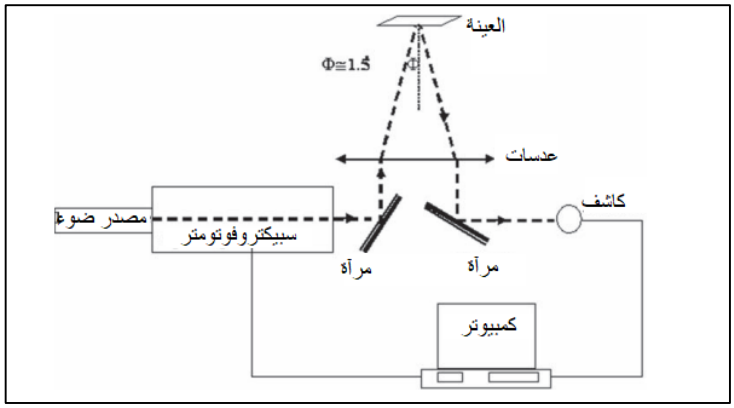
3- مواد وطرق البحث

3-1- المواد المستخدمة:

1. قماش قطني 100% مجهز (مبيض ومنزوع النشاء) تركيبه النسيجي سادة (1/1) ووزن المتر المربع ($150\ g/m^2$)
2. المواد اللازمة لتحضير معاجين الطباعة مذكورة لاحقاً.

3-2- الأدوات والأجهزة المستخدمة:

1. خلاط مغناطيسي لتحضير معاجين الطباعة
2. شبلون طباعة يدوي (شاشة حريرية)
3. مقشطة مطاطية مسطحة
4. فرن تجفيف كهربائي
5. حجرة تبخير
6. جهاز قياس الانعكاسية الضوئية (سبيكتروفوتومتر) وهو موضح في الشكل 3.



الشكل (3): جهاز قياس الانعكاسية الضوئية (سبيكتروفوتومتر)

يكون جهاز قياس الانعكاسية الضوئية مجهزاً بمصباح هالوجين تنغستين كمصدر للضوء، وكاشف سيليكون، وعدسات ومرايا.

7. ماسح ضوئي (Scanner).

3-3- التجارب والاختبارات:

3-3-1- تحضير معاجين الطباعة:

تم تحضير معاجين الطباعة بالأصبغة الفعالة وفقاً للوصفة المذكورة في الجدول (1) وهي موافقة إلى حد كبير لبعض الوصفات المطبقة في بعض المراجع [15]:

الجدول (1): الوصفة القياسية لتحضير معاجين الطباعة

المواد	الكمية (g)
ألجينات الصوديوم (مادة مثخنة)	60
صباغ فعال (Levafix scarlet E-2 G Agran)	80
يوريا	50
بيكربونات الصوديوم	20
فوسفات أحادية الصوديوم (مادة تحلية)	10
ماء	تتمة حتى 1000

قد يتطلب ضبط مواصفات معجونة الطباعة إجراء بعض التعديلات في نسب مكوناتها وبالأخص المادة المثخنة، وذلك للوصول إلى جودة وأداء جيدين للطباعة. انطلاقاً من هذه الوصفة تم تكوين أربعة معاجين طباعة تختلف عن بعضها بكمية المادة المثخنة (ألجينات الصوديوم)، على اعتبار أنها المادة المسؤولة عن ضبط لزوجة المعجونة، ومن ثم نسبة تغلغل المعجونة في القماش المطبوع. يبين الجدول (2) كمية ألجينات الصوديوم في

معاجين الطباعة الأربعة المحضرة. تم تحضير معاجين الطباعة عن طريق خلط المواد المذكورة بواسطة خلاط مغناطيسي لمدة (30 min).

الجدول (2): كمية ألجينات الصوديوم في معاجين الطباعة الأربعة المحضرة

رقم المعجونة	1	2	3	4
كمية ألجينات الصوديوم (g)	45	50	55	60

3-3-2- تطبيق عملية الطباعة:

تمت عملية الطباعة على القماش القطني بواسطة شبلون طباعة يدوي (شاشة حريرية)، إذ تم تطبيق معاجين الطباعة بواسطة مقشطة مطاطية مسطحة، ومن ثم تجفف العينات المطبوعة بفرن تجفيف كهربائي عند الدرجة (80°C) لمدة خمس دقائق. تم بعد ذلك تثبيت الأصبغة على العينات المطبوعة عن طريق التبخير ضمن حجرة تبخير عند درجة حرارة (100°C) ولمدة 12 دقيقة. تم إجراء الغسيل للأقمشة المطبوعة عن طريق شطفها بالماء البارد لمدة 5 دقائق عند الدرجة (20°C)، ثم تُغسل بالماء الفاتر لمدة 5 دقائق عند الدرجة (40°C)، ثم تُغسل بالماء الساخن لمدة 10 دقائق عند الدرجة (85°C)، وأخيراً تُجفف العينات المطبوعة [15].

3-3-3- القياسات اللونية:

تم حساب نسبة تغلغل معاجين الطباعة ضمن القماش بطريقتين كالآتي:

1) الطريقة الأولى: تعتمد طريقة مرجعية، إذ تم حساب نسبة تغلغل معاجين الطباعة ضمن القماش وفق العلاقة (1)، والتي تتطلب قياس معامل الانعكاس في ثلاثة مواضع مختلفة من القماش المطبوع كما هو موضح سابقاً. تمت هذه القياسات بواسطة جهاز قياس الانعكاسية الضوئية (سبيكتروفوتومتر)، إذ تم أخذ ثلاث قراءات في كل موضع واعتماد المتوسط الحسابي لها، ومن ثم تم حساب نسبة التغلغل وفق العلاقة (1).

2) الطريقة الثانية: وهي طريقة مقترحة، ترتكز على حساب التدرج الرمادي (Grayscale) في ثلاثة مواضع مختلفة من القماش المطبوع (الشكل 4) كما يلي:

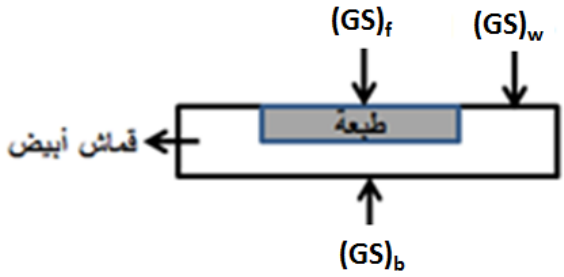
$(GS)_f$: قيمة التدرج اللوني على الوجه الملون للقماش

$(GS)_b$: قيمة التدرج اللوني على الوجه الخلفي للقماش المطبوع

$(GS)_w$: قيمة التدرج اللوني على القماش الأبيض غير المطبوع

ومن ثم تم اقتراح علاقة رياضية لحساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة بحيث يتم ترتيب المعاملات بطريقة مماثلة للعلاقة (1) وذلك كالآتي:

$$P = \frac{(GS)_w - (GS)_b}{(GS)_w - (GS)_f} \times 100 \qquad \text{.....(4)}$$



الشكل (4): أماكن حساب التدرج الرمادي (Grayscale) في الأقمشة المطبوعة

تتطلب هذه الطريقة الحصول على الاحداثيات اللونية الثلاثة (R, G, B) العائدة للون الأحمر والأخضر والأزرق. تم ذلك عن طريق المسح الضوئي لعينات القماش المطبوعة بالماسح الضوئي (Scanner) وذلك للحصول على صور للعينات المطبوعة على شكل ملفات رقمية في ثلاثة مواضع من القماش المطبوع كما هو مشار إليه سابقاً، ومن ثم تم تحليل اللون في هذه الصور باستخدام برنامج (Image–J) الذي يُعتمد لتحليل اللون، إذ تم اعتماد نوع الصور من نمط (RGB color)، وبعد ذلك وباستخدام التعليمة

(measure RGB) تم إيجاد الاحداثيات اللونية الثلاثة (R, G, B) العائدة للون الأحمر والأخضر والأزرق، إذ تم أخذ ثلاث قراءات في كل موضع واعتماد المتوسط الحسابي لها، ومن ثم تم حساب قيم التدرج الرمادي (Grayscale) من العلاقة (3) في المواضع الثلاثة المحددة، وبعدها تم تطبيق العلاقة (4) لحساب نسبة تغلغل المعجونة.

4- النتائج ومناقشتها:

1) نتائج الطريقة الأولى: يوضح الجدول (3) قيم معاملات الانعكاس المقاسة ونتائج حساب نسبة تغلغل معاجين الطباعة وفق العلاقة (1).

	العينة المرجعية البيضاء	العينة 1		العينة 2		العينة 3		العينة 4	
معاملات الانعكاسية	R_{max}	R_{min}	R	R_{min}	R	R_{min}	R	R_{min}	R
قراءة 1	0.786	0.069	0.567	0.045	0.575	0.039	0.593	0.031	0.606
قراءة 2	0.793	0.063	0.576	0.042	0.584	0.036	0.576	0.031	0.584
قراءة 3	0.811	0.066	0.543	0.044	0.546	0.038	0.564	0.033	0.605
المتوسط الحسابي	0.796	0.066	0.562	0.043	0.568	0.037	0.577	0.031	0.598
الانحراف المعياري	0.012	0.003	0.017	0.001	0.019	0.001	0.014	0.001	0.012
معامل الاختلاف CV (%)	1.618	4.545	3.035	3.498	3.494	4.055	2.522	3.646	2.076

نسبة التغلغل P%		32.17	30.32	28.85	25.93

2) نتائج الطريقة الثانية: توضح الجداول (4، 5، 6، 7، 8، 9، 10، 11، 12) قيم الاحداثيات اللونية الثلاثة (R, G, B) المقاسة وقيمة التدرج الرمادي الموافقة.

الجدول (3): جدول قياسات معاملات الانعكاس وحساب نسبة التغلغل وفق الطريقة الأولى

الجدول (4): قيم (RGB) و (Grayscale) للقماش الأبيض غير المطبوع

	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	254.83	254.83	254.83	254.83
قراءة 2	249.06	248.91	248.99	248.96
قراءة 3	254.92	254.92	254.92	254.92
المتوسط الحسابي	252.94	252.88	252.91	252.90
الانحراف المعياري	3.35	3.44	3.39	3.41
معامل الاختلاف CV (%)	1.32	1.36	1.34	1.34

الجدول (5): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 1 المطبوعة (الوجه الأمامي)

	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	64.69	32.71	57.06	45.05
قراءة 2	61.84	32.75	55.39	44.03

قراءة 3	54.92	28.17	47.85	38.41
المتوسط الحسابي	67.15	41.21	60.10	51.12
الانحراف المعياري	5.02	2.63	4.90	3.57
معامل الاختلاف CV (%)	7.48	6.39	8.16	6.99

الجدول (6): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 1 المطبوعة (الوجه الخلفي)

	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	222.09	216.19	213.84	217.69
قراءة 2	209.56	201.22	201.38	203.73
قراءة 3	234.22	221.74	230.55	226.48
المتوسط الحسابي	221.96	213.05	215.26	215.95
الانحراف المعياري	12.33	10.61	14.63	11.47
معامل الاختلاف CV (%)	5.55	4.98	6.79	5.31

الجدول (7): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 2 المطبوعة (الوجه الأمامي)

	Red	Green	Blue	Grayscale

قراءة 1	65.18	28.39	60.40	43.04
قراءة 2	60.05	30.68	51.85	41.88
قراءة 3	54.92	25.75	49.83	37.22
المتوسط الحسابي	54.72	23.94	49.03	36.00
الانحراف المعياري	5.13	2.46	5.61	3.08
معامل الاختلاف CV (%)	9.37	10.30	11.44	8.55

الجدول (8): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 2 المطبوعة (الوجه الخلفي)

	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	229.69	223.71	229.10	226.11
قراءة 2	224.16	221.18	223.72	222.36
قراءة 3	216.16	210.45	214.59	212.63
المتوسط الحسابي	223.34	218.45	222.47	220.37
الانحراف المعياري	6.80	7.03	7.33	6.95
معامل الاختلاف CV (%)	3.04	3.22	3.29	3.15

الجدول (9): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 3 المطبوعة (الوجه الأمامي)

Grayscale	Blue	Green	Red	
33.85	49.88	20.49	53.96	قراءة 1
33.40	47.00	21.69	51.21	قراءة 2
29.87	44.15	18.33	47.06	قراءة 3
28.22	44.35	16.17	45.74	المتوسط الحسابي
2.18	2.86	1.69	3.47	الانحراف المعياري
7.72	6.45	10.50	7.59	معامل الاختلاف CV (%)

الجدول (10): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 3 المطبوعة (الوجه الخلفي)

Grayscale	Blue	Green	Red	
233.03	233.57	231.86	235.12	قراءة 1
220.29	214.29	222.60	218.04	قراءة 2
240.15	240.88	238.89	242.36	قراءة 3
225.87	226.25	224.45	228.51	المتوسط الحسابي
10.06	13.73	8.16	12.48	الانحراف المعياري
4.45	6.07	3.63	5.46	معامل الاختلاف CV (%)

الجدول (11): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 4 المطبوعة (الوجه الأمامي)

	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	53.76	25.29	49.44	36.56
قراءة 2	47.17	23.05	41.28	32.34
قراءة 3	44.95	20.42	42.65	30.28
المتوسط الحسابي	50.96	23.92	46.79	34.61
الانحراف المعياري	4.58	2.44	4.36	3.19
معامل الاختلاف CV (%)	8.99	10.20	9.33	9.23

الجدول (12): قيم (RGB) و (Grayscale) للعينة 4 المطبوعة (الوجه الخلفي)

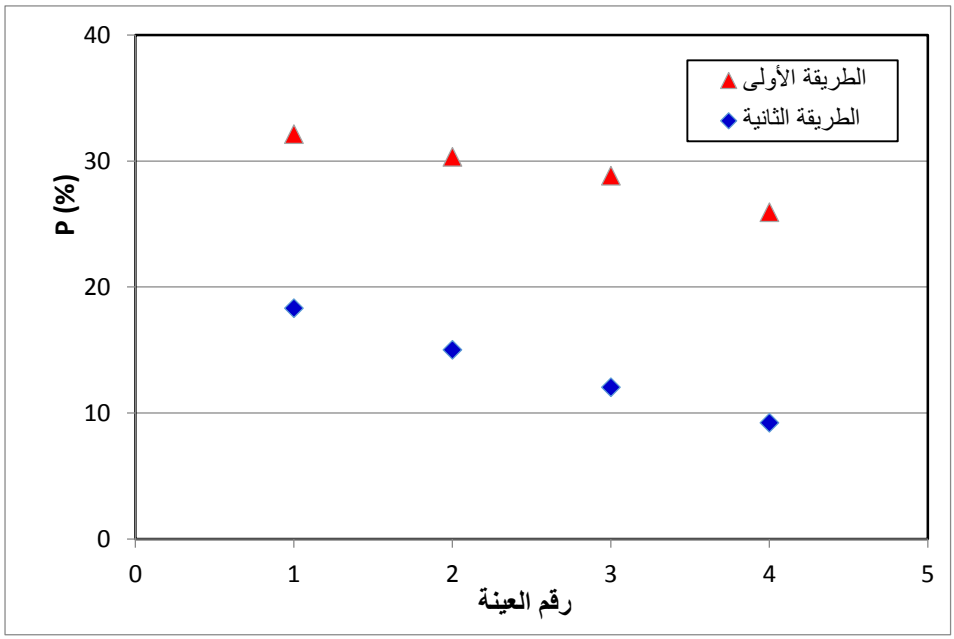
	Red	Green	Blue	Grayscale
قراءة 1	246.68	244.19	246.40	245.19
قراءة 2	221.32	214.49	222.61	217.46
قراءة 3	237.89	234.46	236.76	235.75
المتوسط الحسابي	235.29	231.05	235.26	232.80
الانحراف المعياري	12.87	15.14	11.96	14.09
معامل الاختلاف CV (%)	5.47	6.55	5.08	6.05

تم تطبيق العلاقة (5) لحساب نسبة تغلغل معاجين الطباعة، والنتائج موضحة في الجدول (13).

الجدول (13): قيم المتوسط الحسابي لـ (Grayscale) للعينات الأربعة وحساب نسبة التغلغل وفق الطريقة الثانية

	العينة المرجعية البيضاء	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4
$(GS)_w$	252.90				
$(GS)_f$		51.12	36.00	28.22	34.61
$(GS)_b$		215.95	220.37	225.87	232.80
نسبة التغلغل %P		18.31	15.00	12.03	9.21

بالنظر إلى الجدولين (3) و (13) يمكن تمثيل قيم نسبة تغلغل المعجونة في القماش والمحسوبة وفق الطريقتين الأولى والثانية بيانياً كما في الشكل (5).



الشكل (5): التمثيل البياني لقيم نسبة تغلغل المعجونة في القماش والمحسوبة وفق الطريقتين الأولى والثانية

بالنظر إلى الشكل (5) يمكن ملاحظة الآتي:

– كانت نسبة تغلغل معجونة الطباعة أقل في المعاجين الحاوية على كمية أكبر من المادة المثخنة، وتزداد هذه النسبة مع انخفاض كمية المادة المثخنة فيها. يعزى ذلك إلى أن ازدياد كمية المادة المثخنة في المعجونة يزيد من لزوجتها، مما يؤدي إلى انخفاض انتشارها وتغلغلها ضمن القماش المطبوع.

– كان معامل الاختلاف (CV%) منخفضاً ولا يتعدى (5%) من أجل قراءات الانعكاسية بالطريقة الأولى، ولا يتعدى (12%) من أجل القراءات للإحداثيات اللونية الثلاثة المأخوذة بالطريقة الثانية. يشير ذلك إلى أن العينات المطبوعة كانت متجانسة اللون إلى حد كبير. يمكن أن تُعزى قيم معامل الاختلاف في كلتا الطريقتين إلى بعض التفاوت في تجانس

الطباعة لأسباب عديدة أهمها عدم استواء سطح طاولة الطباعة جيداً. كما لا بد من الإشارة إلى قيم معامل الاختلاف (CV%) عند إنجاز القراءات على الموضع الأبيض غير المطبوع من القماش، وكان لا يتعدى (2%)، وهذا يعود إلى درجة البياض المتجانسة للقماش المجهز مسبقاً جيداً.

– لدى مقارنة قيم نسبة تغلغل معجونة الطباعة المحسوبة بالطريقتين ظهر فرق واضح بين القيم، إذ كانت قيم نسبة التغلغل المحسوبة بالطريقة المرجعية التي تعتمد العلاقة (1) أعلى مقارنة بالطريقة المقترحة التي تعتمد العلاقة (4)، إلا أن الطريقة المقترحة أظهرت السلوك نفسه الذي أظهرته الطريقة المرجعية فيما يخص انخفاض نسبة التغلغل مع ازدياد كمية المادة المثخنة في المعجونة.

– يمكن أن يعزى هذا الفرق في قيم نسبة تغلغل معجونة الطباعة المحسوبة بالطريقتين إلى اختلاف نوعية المنبع الضوئي المستخدم في كلتا الطريقتين ومبدأ عمله، فالمنبع الضوئي المستخدم في جهاز قياس الانعكاسية الضوئية (سبيكتروفوتومتر) يختلف عن المنبع الضوئي المستخدم في الماسح الضوئي من ناحية مجال أطوال موجات الأشعة الصادرة عنهما واستطاعة المنبع الضوئي وشدة الاشعاع الضوئي.

5– الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت معاجين الطباعة المحضرة سلوكاً نمطياً للسلوك المعتاد لنسبة تغلغلها في القماش المطبوع، إذ تزداد هذه النسبة مع انخفاض كمية المادة المثخنة فيها. تم ملاحظة هذه الظاهرة عند تطبيق كلتا الطريقتين (المرجعية والمقترحة) المطبقتين في حساب نسبة تغلغل معجونة الطباعة. لم تتطابق النتائج المحسوبة وفق الطريقة المقترحة، والتي تعتمد إيجاد الاحداثيات اللونية (RGB) ومن ثم حساب قيم التدرج الرمادي (Grayscale)، مع النتائج المحسوبة وفق الطريقة المرجعية التي تعتمد قياس معامل الانعكاسية. يُقترح إيجاد معامل تصحيح تُضرب بها قيم نسبة تغلغل المعجونة المحسوبة وفق الطريقة المقترحة، إلا أن

ذلك يتطلب اعتماد علامة تجارية وصنف محدد للماسح الضوئي المستخدم في الاختبارات، إذ من الممكن أن تختلف القراءات من ماسح ضوئي لآخر تبعاً لنوع المنبع الضوئي المستخدم فيه.

6- المراجع

[1] Choudhury A K R, (2023) - Principles of Textile Printing. published by CRC Press, first edition

[2] Miles L W C, (2003) - Textile printing, Published by Society of Dyers and Colourists, England, 3rd edition

[3] Al-Zoubi S, Saffour Z, (2023) - A Study of some Fastness Properties of Cotton Fabric Printed with Natural Plant Dyes, Journal of Homs University, Vol. 45, No. 2 (In Arabic)

[4] Zhao Z, Liu W, Liu H, (2025) - Flexible and Durable Direct Ink Writing 3D-Printed Conductive Fabrics for Smart Wearables, ACS Omega, 10, 14138−14149

[5] AlAtrash N, Tuhmaz G, Saffour Z, (2025) - Coating Technology Treatment to Obtain a Technical Electrically Conductive Fabric, Journal of Homs University, Vol. 47, No. 1 (In Arabic)

[6] Othman H, Abd El-Rahman R, Mokhtar A, El-Desoky S, El-Bahrawy G, Ezat H, Moawaed S, Hassabo A, (2023) - Various Printing Techniques of Intelligent Lyocell Fabric to Enhancing its

Performance Properties, Egypt. J. Chem. Vol. 66, No. 12, pp. 413 - 419

[7] Kappel Ch, Hirn U, Donoser M, Bauer W, (2009) - MEASUREMENT OF PRINTING INK PENETRATION IN UNCOATED PAPERS AND ITS INFLUENCE ON PRINT QUALITY, 94th Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada

[8] Gaži J P, Bates I, (2025) - ANALYSIS OF INK PENETRATION DEPTH INSIDE SUBSTRATES FOR SECONDARY PACKAGING, MOKSLO TAIKOMIEJI TYRIMAI, 21 (2), p. 64-70

[9] Yao D, Yuan J, Tian J, Wang L, Chen G, (2022) - Pigment Penetration Characterization of Colored Boundaries in Powder-Based Color 3D Printing, Materials, 15, 3245

[10] Davard F, (1999) - Rheological effects in a knife coating process: experimental study and application to textiles, Doctoral thesis, University of Haute Alsace

[11] Rouette H, (2000) - Encyclopedia of Textile Finishing, Springer

[12] Jyothi G, Sushma CH, Veeresh D S S, (2015) - Luminance Based Conversion of Gray Scale Image to (RGB) Image, International Journal of Computer Science and Information Technology Research, Vol. 3, Issue 3, pp: 279-283

[13] Zhang L, Yang J, Xu Y, (2026) - Color-to-Grayscale Image Conversion Based on the Entropy and the Local Contrast, Electronics, 15, 114

[14] Fan C L, Chung Y J, Yen S M, (2025) - Comparative Analysis of Deep Learning Models for Banana Plant Detection in UAV (RGB) and Grayscale Imagery, Computers, Materials and Continua, Volume 84, Issue 3, Pages 4627-4653

[15] Xie K, Gao A, Li M, Wang X, (2014) - Printing properties of the red reactive dyes with different number sulfonate groups on cotton fabric, Carbohydrate Polymers, 101, 666–

دراسة تأثير بعض عوامل التشغيل على إنتاج الألياف بطريقة الغزل بالطرد المركزي

الباحث: د. محمد ادريس – كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – قسم هندسة الغزل والنسيج

الملخص:

تم في هذه الدراسة البحث في تأثير عوامل التشغيل الرئيسية على إنتاج الألياف من مخلفات البولي ستايرين المعاد تدويرها باستخدام تقنية الغزل بالطرد المركزي. ركز البحث على تحليل آثار كل من السرعة الدورانية لرأس الغزل والمسافة بين المجمع والفوهة على تشكل الألياف وبنيتها. تم تحضير محلول بوليمر بتركيز 12% وزناً من البولي ستايرين مع استخدام الكلوروفورم كمذيب، ومعالجته باستخدام جهاز الغزل بالطرد المركزي المصنَع الموجود في قسم هندسة الغزل والنسيج، مع تغيير السرعات الدورانية من 1000 إلى 5000 دورة في الدقيقة والمسافات بين المجمع وفوهة البثق بمقدار 10 و 15 و 20 سم. أظهرت النتائج أنه تم الحصول على شبكات الألياف المثلى ذات الكثافة والبنية الجيدين عند السرعات الدورانية المتوسطة (حوالي 2000–3000 دورة في الدقيقة) ومسافة بين المجمع والفوهة تبلغ 15 سم. فشلت السرعات الدورانية المنخفضة في بدء تشكل الألياف، بينما أدت السرعات العالية جداً إلى تشكل رذاذ بدلاً من الألياف. تخلص الدراسة إلى أن الغزل بالطرد المركزي هو طريقة مجدية وفعالة لإعادة تدوير نفايات البولي ستايرين إلى شبكات ليفية، حيث تلعب عوامل التشغيل دوراً حاسماً في تحديد جودة الألياف.

الكلمات المفتاحية

الغزل بالطرد المركزي، إعادة تدوير البولي ستايرين، عوامل التشغيل، السرعة الدورانية، مسافة المجمع، الألياف النانوية.

Study the Impact of Some Processing Parameter on Fibers Produced by Centrifugal Spinning

Abstract

This study investigates the impact of key operational parameters on the production of fibers from recycled polystyrene (PS) waste using centrifugal spinning technology. The research focused on analyzing the effects of rotational speed and collector distance on fiber formation and morphology. A polymer solution of 12% wt PS in chloroform was prepared and processed using a custom-built centrifugal spinning device, varying rotational speeds from 1000 to 5000 rpm and collector distances of 10, 15, and 20 cm. Results demonstrated that optimal fiber mats with good density and structure were achieved at intermediate rotational speeds (around 2000-3000 rpm) and a collector distance of 15 cm. Low rotational speeds failed to initiate fiber formation, while very high speeds resulted in spray formation instead of fibers. The study concludes that centrifugal spinning is a viable and effective method for recycling polystyrene waste into fibrous mats, with operational parameters playing a critical role in determining fiber quality.

Keywords

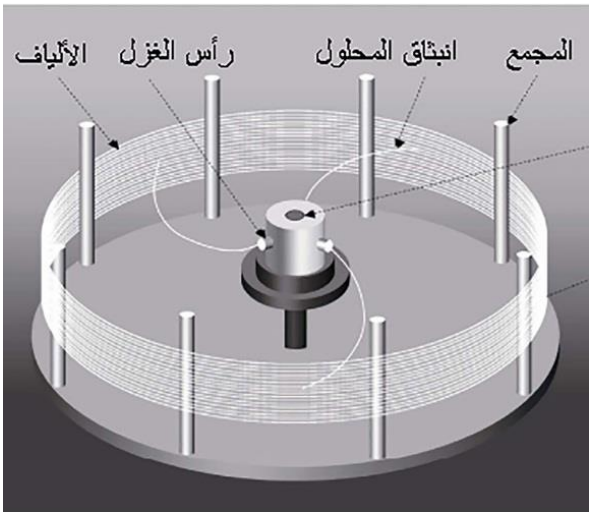
Centrifugal Spinning; Polystyrene Recycling; Operational Parameters; Rotational Speed; Collector Distance; Nanofibers.

1. مقدمة:

الغزل بالطرد المركزي هو تقنية لتصنيع الألياف النانوية والدقيقة، حيث يبثق محلول البوليمر أو المصهور من خلال فتحات دقيقة في رأس دوار باستخدام قوة الطرد المركزي. تتمدّد هذه الانبثاقات من السائل أثناء طيرانها في الهواء لتشكل أليافًا، والتي تُجمع بعد ذلك على مجمع ثابت. تعتمد خصائص الألياف الناتجة مثل(القطر، والانتظام، والمظهرية) بشكل حاسم على عوامل التشغيل [14][1].

1.1. الغزل بالطرد المركزي

يتكون جهاز الغزل بالطرد المركزي الشكل رقم (1) [1]، بشكل رئيسي من رأس غزل يحتوي فوهات، ومحرك عالي السرعة يُستعمل لتدوير رأس الغزل، وجهاز تحكم بالسرعة يُمكن أَن يغير السرعة الدورانية لرأس الغزل، ومجمع للألياف.



الشكل رقم (1): مكونات جهاز الغزل بالطرد المركزي [2]

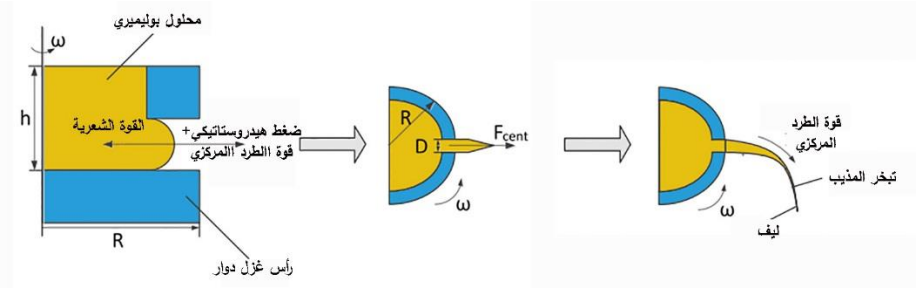
يُمكن أن تُقسم عملية تشكيل الألياف أثناء الغزل بالطرد المركزي إلى ثلاث مراحل:[3]

(i) بدء البثق لدفع تدفق محلول البوليمير خلال الفوهة.

(ii) سحب الانبثاق لزيَادة المنطقة السطحيّة لتدفق البوليمير المدفوع.

(iii) تبخير المذيب لتقوية وتقليص انبثاق البوليمير، الشكل رقم(2).

عُموماً، طالما قوة الطرد المركزية قادرة على التَغَلُّب على التوتر السطحي للمحلول فيُمكن أن يُبثق البوليمير السائل من فوهة رأس الغزل. ثمّ يخضع الانبثاق المحلول لعملية سحب، مصحوبة بتبخر سريع للمذيب، وفي النهاية تتوضع ألياف النانو على المجمع.



الشكل رقم (2): مراحل تشكل الألياف بطريقة الغزل بالطرد المركزي [4].

2.1. العوامل المؤثرة على عملية الغزل بالطرد المركزي

تعتمد طريقة الطرد المركزي على عدة عوامل [1]:(a) خصائص جوهرية لسوائل الغزل، (b)شروط التشغيل، (c)العوامل البيئية. تبين العوامل المؤثرة على عملية الغزل بالطرد المركزي في الجدول (1)

الجدول: -1- العوامل المؤثرة على عملية الغزل بالطرد المركزي[5]

عوامل التشغيل	عوامل تصميم هندسية	خصائص السائل	العوامل المحيطة
السرعة الدورانية	قطر رأس الغزل	الوزن الجزيئي للبوليمير	درجة الحرارة
المسافة بين المجمع والفوهة	قطر وهندسة فوهة البثق	اللزوجة	الرطوبة
	تصميم المجمع	التوتر السطحي	
		تطاير المذيب	

1.2.1 السرعة الدورانية:

تشترك قوتان رئيسيتان في الغزل بالطرد المركزي هما قوة الطرد المركزية (F_{cent})، وقوة الاحتكاك (F_{fri}). يُمكن أن تُحسب هاتين القوتين بالمعادلتين التاليتين:[6]

$$F_{cent} = m\omega^2 D/2 \qquad (1.1)$$

حيث أنَّ : F_{cent}: قوة الطرد المركزي (N)، m: كتلة السائل (kg) ، ω: السرعة الدورانية لرأس الغزل(rad/sec) ، D: قطر رأس الغزل(m) .

$$F_{fri} = -\frac{1}{2}\pi . C . \rho . A . \omega^2 \acute{D}^2 \qquad (1.2)$$

حيث أنَّ :F_{ric}: قوة الاحتكاك(N)، C: معامل احتكاك عددي، ρ: كثافة الهواء(kg/m^3)، A: مساحة المقطع العرضي للانبثاق(m^2)، ω: السرعة الدورانية للانبثاق(rad/sec)، D: قطر مسار الانبثاق(m).

تَصف المعادلة 1.1 القوة التي يواجهها البوليمير السائل ضمن فوهة البثق، بينما تَصف المعادلة 2.1 القوة التي يواجهها انبثاق البوليمير في حالة مسيره [14][1]. من الضَّرُوري التحكم بقوة الطرد المركزية بعناية لأن قوة الطرد المركزية الكافية يُمكن أن تَمنع تشكيل العقد وانقطاع التدفّق [7].

2.2.1 المسافة بين المجمع والفوهة

تُؤثّر المسافة بين الفوهة والمجمع على وقت طيران الانبثاق السائل وتبخر المذيب. بالإضافة أن هذه المسافة تُؤثّرُ على البنية المورفولوجية للألياف الناتجة أيضاً. بينما ينتقل الانبثاق من المهم بأنّ يكون له وقتُ كاف قبل وصُوله إلى المجمع بحيث يتبخر معظم المذيب. إذا كان تبخر المذيب غير كاف قد تشكّل الألياف المجمّعة أفلاماً بدلاً من التركيب الليفي. [1]

3.2.1 هندسة الفوهة

يعتبر تقليل قطر الفوهة طريقة فعّالة في تَخفيض قطر الليف[8]. وجدَ أن أقطار الفوهات الأصغر تُساعد في تَخفيف الانسداد وتشكيل العقد أثناء الغزل. يمكن تفسير تورم البثق

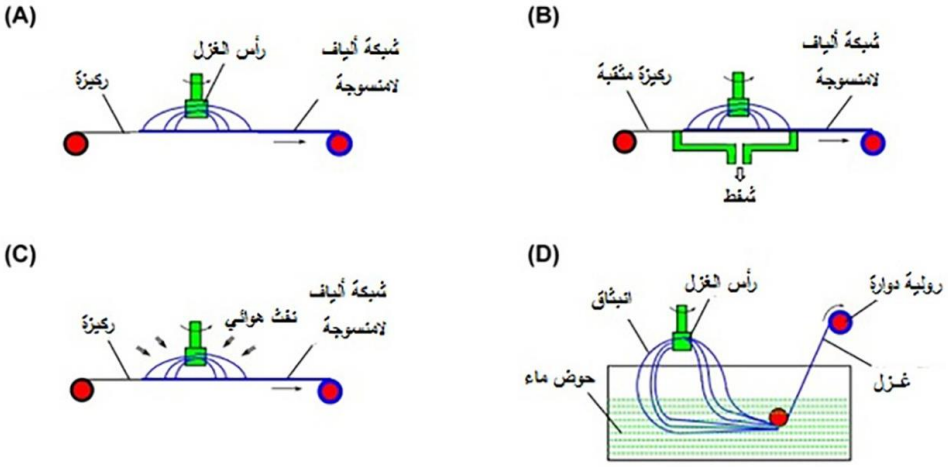
الذي يزيد من قطر الانبثاق، من خلال استرخاء الإجهادِ الناتج عن المكوّن المرن للبوليمير [1].

4.2.1 نظام تجميع الألياف

يمكن أن تستخدم عدّة أنظمة مختلفة لتجميع الألياف في جهاز الغزل بالطرد المركزي. في التصميم المبين في الشكل رقم (4)، تتوضع ألياف النانو على السطح الداخلي لجدار المجمع الدائري المصنوع من معدن أو بلاستيك. إنّ قطر المجمع الدائري مهم لأنه يحدد المسافة بين المجمع والفوهة ويمكن أن يؤثّر على تركيب الألياف الناتجة.

هذا النوع من التصميم مناسب لإنتاج دفعة ألياف، وعادة يمكن رؤيته في الأجهزة المخبرية. في التطبيقات الصناعية من الضروري أن تكون أنظمة تجميع الألياف قادرة على جمع ألياف النانو المغزولة بشكل مستمر.

هذا يمكن أن يحقق باستخدام سير متحرك يوضع تحت رأس الغزل. الشكل رقم (A:4) تساعد الجاذبية في توضع الألياف على السير المتحرك، لإنتاج شبكات ألياف مستمرة من أقمشة غير منسوجة.



الشكل رقم (4): مخططات لـ (A):مجمع الأقمشة غير المنسوجة بمساعدة الجاذبية، (B):مجمع الأقمشة غير المنسوجة بمساعدة قوة شفط الهواء، (C): مجمع الأقمشة غير المنسوجة بمساعدة النفث الهوائي، (D):مجمع غزل بمساعدة حوض ماء للتخثر [7]..

لتحسين كثافة التوزيع والربط لأقمشة اللامنسوج المصنوعة من ألياف مغزولة بالطرد المركزي، يُمكن أن تُقدم قوة شفط الشكل رقم (B:4) وبثق هوائي (هيدروليكي) الشكل رقم (C:4). إذا طبقت قوة شفط فمن الضروري أن تكون السيور مثقّبة مثل الورق أو الأقمشة المنسوجة أو أغشية مثقّبة أخرى لتجميع الألياف.
يوضح الشكل رقم (D:4) مجمع خيط. في هذا التصميم تجمّع الألياف في حمّام ماء. وتجمع غزول الألياف المستمرة بمساعدة رولية دوارة.[9].

5.2.1 التوتر السطحي ولزوجة محلول الغزل

في الغزل الطردي، هناك عاملان أساسيان في محلول البوليمر هما: التوتر السطحي ولزوجة محلول الغزل.[4]

يقلص التوتر السطحي مساحة سطح تيار المحلول، ويحدد شكله النهائي بتفاعله مع قوى الطرد المركزي واللزوجة.[10] يجب أن يكون ضمن نطاق معين، فارتفاعه يسبب تقطع التيار وتكوّن عقد.[1]

تقاوم اللزوجة التغير السريع في شكل التيار، وتساعد على نعومة الألياف.[11] انخفاضها يسبب تقطع التيار أو تناثره،[12] وارتفاعها يعيق خروج المحلول إن لم تكن قوة الطرد كافية. كما تؤثر على معدل التدفق وتزداد مع تبخر المذيب.

يُتحكم باللزوجة عبر تنظيم التركيز (الطريقة الأمثل)، الوزن الجزيئي، أو الحرارة. فزيادة التركيز ترفع اللزوجة وتحسن انتظام الألياف [10] مثلاً، استخدام أكسيد البولي إيثيلين (وزن جزيئي 1,000,000 جم/مول) بتركيز 6٪ وزني يعطي أليافاً بقطر 400–700 نانومتر، وعند 8٪ يصل القطر إلى 900 نانومتر تقريباً.

6.2.1 تبخر المذيب

تُعَرَّفُ قابلية التطاير بأنها قابلية السائل ليتَبخّر في درجة حرارة وضغط الغرفة. يتبخر المذيب أثناء الغزل بالطرد المركزي بمجرد لفظ (قذف) الانبثاق. إذا كانت نسبة تبخر المذيب منخفضة جداً، قد تُحوّلُ الألياف إلى فيلم رقيق عندما تتوضع على المجمع. من ناحية أخرى إذا كان وقت تبخر المذيب قصيراً جداً، فإن عملية الاستطالة قد تكون محدودة، ولن يسمح للسحب الكامل لانبثاق البوليمير وبالتالي يُؤدّي إلى ألياف ذات أقطار كبيرة.[13]

7.2.1 عوامل أخرى

يُمكن أن تُؤثّر العوامل البيئية الأخرى أيضاً على عملية تشكيل ليف بطريقة الطرد المركزي. مع الزيادة في درجة الحرارة تتناقص لزوجة السائل، هذا يُستحب لتخفيض قطر الليف وفي نفس الوقت تشكيل العقد. يُساعد التدفق الهوائي في الغزل بالطرد المركزي على دعم عملية الغزل أيضاً بالإضافة إلى التحكم بقطر الألياف الناتجة [14] . يُمكن أن تُؤثّر العلاقات بين البوليمير والمذيب والملح على خصائص الألياف المغزولة بطريقة الطرد المركزي أيضاً. [15]

2. هدف البحث

دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية الرئيسية على عملية الغزل بالطرد المركزي، وتضم هذه العوامل كل من السرعة الدورانية والمسافة بين الفوهة والمجمع والعمل لتشكيل شبكات ليفية من مخلفات المواد المصنعة من البولي ستايرين (PS) عن طريق إعادة تدوير هذه المواد، وتحويلها إلى شبكات ليفية ذات قيمة مضافة، في إطار تعزيز مبادئ الاستدامة البيئية من خلال تقليل النفايات البلاستيكية وإنتاج مواد قابلة للتطبيق في مجالات متعددة.

3. مواد وطرق البحث

1.3. المواد المستخدمة: تم الحصول على عوادم البولي ستايرين بأشكال متنوعة. تم استخدام الكلوروفورم كمذيب للبوليمير، يبلغ وزنه المولي M=1.474gr/mol، حيث تم شراءه من شركة ScP. استخدمت جميع المواد الكيميائية كما وردت.

2.3.الأجهزة المستخدمة: تم استخدام جهاز بالغزل الطرد المركزي في قسم هندسة الغزل والنسيج في كلية الهندسة الكيميائية والبترولية بجامعة حمص لإنتاج الألياف. يتيح هذا الجهاز غزل محاليل البوليميرات المختلفة إلى ألياف مستمرة تتوضع على المجمع لتشكل شبكة ألياف لا منسوجة تستخدم في تطبيقات خاصة، وذلك من خلال تطبيق قوة الطرد المركزي F_{cent}. (نفذت التجارب عند درجة حرارة المخبر 22^oc).

يتألف الجهاز من مكونين أساسيين هما: رأس الغزل والمجمع. الشكل رقم (1)
تركب فوهات بثق على الجدار الجانبي لحجرة رأس، مع إمكانية تركيب أكثر من نموذج للإبر بحيث يمكن تغيير قطر وطول الإبرة.

يتألف رأس الغزل من حجرة وفوهات بثق تركب على جدار الحجرة الخارجي. تم استخدام ابر ذات قطر 0.6mm بناء على تجارب سابقة في هذا المجال.
يمكن تغيير سرعة رأس الغزل عن طريق وحدة تحكم، ويمكن أن تصل حتى 17000rpm ، وتم في هذا البحث تشغيل الجهاز بسرعات ابتداءً من 1000rpm وحتى 5000rpm لاختبار إمكانية إنتاج الألياف.

المجمع: هو عبارة عن صفائح معدنية تتوضع على محيط دائرة مركزها هو محور المحرك. يمكن تغيير المسافة بين رأس الإبرة والمجمع بمجال: (10-30cm)، وفي هذا البحث تم ضبط مسافة المجمع لتبلغ 10 cm – 15 –20 .

3.3. التجارب العملية

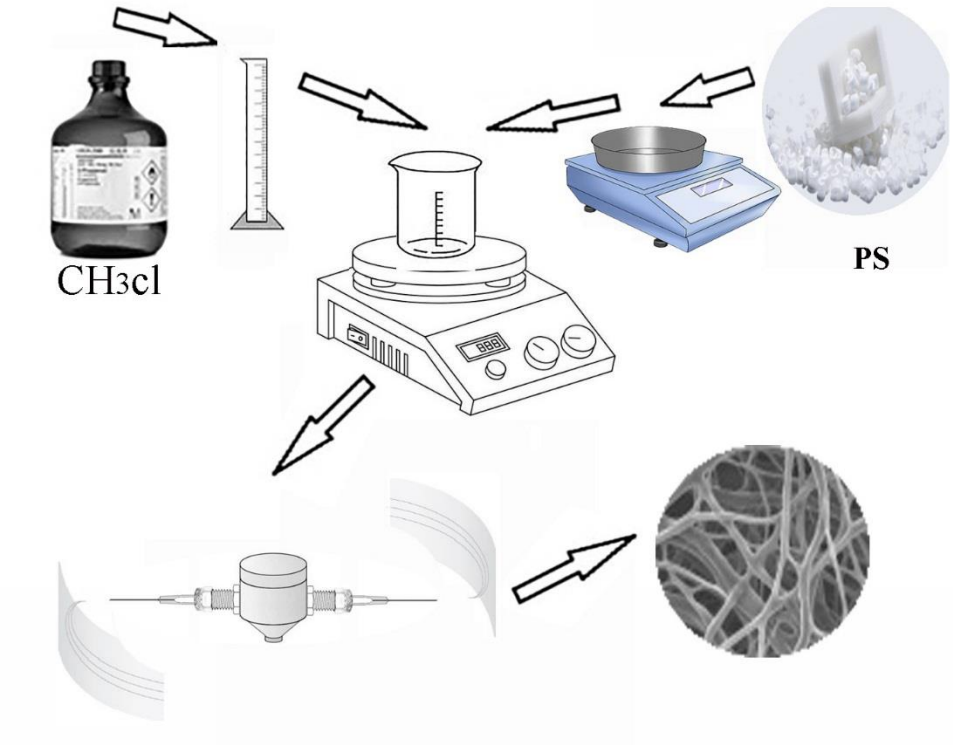
1.3.3. تحضير محلول الغزل: تم تحضير محلول بوليمر بتركيز12%wt باستخدام الكلوروفورم كمذيب بسبب درجة تطايره المرتفعة حيث تبلغ درجة غليانه $64c^o$، وتبلغ قيمة ضغط بخاره 25.9 Kpa عند الدرجة $25c^o$. الشكل رقم (8)
لم تلزم عملية تسخين أثناء التحضير، فقط قمنا بالتحريك لمدة 30min بسرعة 600rpm.

4. النتائج ومناقشتها:

1.4. تأثير عوامل التشغيل على إنتاج الألياف:

هناك العديد من العوامل التي تؤثر على جودة وكمية الألياف في تقنية الطرد المركزي، تتضمن هذه العوامل سرعة الدوران، وقطر الإبرة، والمسافة بين طرف الإبرة والمجمع، وتركيز البوليمر والتوتر السطحي [16][17].

حتى تخرج الألياف من طرف الإبرة تحت تأثير قوة الطرد المركزي الناتجة عن المحرك الدوار. يجب أن تكون قوة الطرد المركزي الناتجة عن المحرك أكبر من التوتر السطحي للمحلول. لذلك، تتطلب المحاليل المختلفة قوة طرد مركزي مختلفة لإنتاج الألياف اعتماداً على لزوجة المحلول.



الشكل رقم (8) تحضير المحلول البوليميري ومن ثم عملية الغزل لألياف البولي ستايرين

استخدمنا في هذه الدراسة الكلوروفورم لإذابة البولي ستايرين لتجنب استخدام المذيبات الباهظة الثمن والخطيرة. في عملية إنتاج الألياف يتبخر الكلوروفورم عندما يخرج من طرف الإبرة نحو المجمع.

في هذه الدراسة تم تحضير تركيز 12%wt من محلول البولي ستايرين وهو تركيز عالي، حيث أنه من مزايا طريقة الغزل بالطرد المركزي إمكانية تشغيل محاليل عالية التركيز، وتم استخدام إبرة برأس قطره 0.6 mm، ولتصبح عوامل تشغيل الجهاز المدروسة للحصول على ألياف هي السرعة الدورانية لرأس الغزل والمسافة بين رأس الإبرة والمجمع.[18]
مجال السرعة الدورانية لرأس الغزل من 1000rpm وحتى 5000rpm بزيادة قدرها 1000 كل تجربة، أما المسافة بين رأس الإبرة والمجمع فتراوحت من: (10 – 15 – 20 cm)، تم تبديل الإبر بعد كل تجربة.

1.1.4. تأثير السرعة الدورانية على إنتاج الألياف:

أظهرت النتائج وجود علاقة غير خطية بين السرعة الدورانية وجودة الألياف المنتجة، حيث أن لكل سرعة تأثير مختلف.
فعند السرعات المنخفضة (1000–3000 دورة/دقيقة) تشكلت شبكات ليفية، حيث كانت أفضل النتائج عند 2000 و3000 دورة/دقيقة، وذلك عند مسافة بين الفوهة والمجمع15cm.
ويعزى ذلك أنه هذه السرعات، تكون قوة الطرد المركزي كافية للتغلب على التوتر السطحي للمحلول وبدء عملية بثق الألياف، كما أنها تمنح الوقت الكافي لتبخر المذيب (الكلوروفورم) أثناء طيران الألياف نحو المجمع، مما يسمح بتصلب الألياف بشكل مناسب [1][19].

أما عند السرعات العالية (4000 دورة/دقيقة فأعلى)، كانت النتيجة فشل في تشكيل الألياف وتحول المنتج إلى رذاذ (Spray).
تفسير ذلك أن الوقت الذي يقضيه الخيط في الهواء (وقت الطيران) قبل الوصول إلى المجمع يصبح قصيراً جداً. هذا لا يسمح بتبخر كافي للمذيب، فيصل المحلول لا يزال رطباً إلى المجمع ويتجمع على شكل قطرات أو رذاذ بدلاً من أن يتصلب على شكل ألياف منفصلة [7].

2.1.4. تأثير المسافة بين الفوهة والمجمع على إنتاج الألياف:

بينت النتائج أن المسافة بين المجمع والفوهة هي عامل حاسم في عملية تصنيع الألياف.

فعند المسافة القصيرة (10 سم) تم إنتاج شبكات ليفية ذات كثافة ضعيفة إلى متوسطة فقط. ويفسر ذلك بأن وقت الطيران القصير جداً لا يسمح بتبخر كامل للمذيب ولا يمنح الليف وقتاً كافياً للاستطالة الكاملة، مما ينتج أليافاً ذات كثافة وجودة غير مثلى[16][7].

أما عند المسافة المتوسطة (15 سم) تم إنتاج أفضل شبكات ليفية ذات كثافة جيدة. لأن هذه المسافة توفر التوازن الأمثل. فهي تمنح الوقت الكافي لتبخر معظم المذيب، مما يضمن تصلب الألياف بشكل جيد، وفي نفس الوقت تسمح بقوى استطالة كافية للحصول على ألياف دقيقة [7].

وعند المسافة الأطول (20 سم) حصل تراجع في جودة الشبكات الليفية مرة أخرى.

حيث أنه من الممكن أن تؤدي المسافة الطويلة جداً إلى اضطراب في مسار الألياف أو فقدان التحكم في اتجاهها، مما يؤثر سلباً على انتظامية وكثافة الشبكة المتكونة على المجمع [1].

تم تقييم كثافة الشبكات على أساس وزني، حيث تم وزن قطعة من كل شبكة من الشبكات الناتجة بأبعاد 1.5*5cm، وصنفت إلى شبكة ذات كثافة ضعيفة لا يمكن وزنها بسبب ضغفها، وكثافة متوسطة كان متوسط وزن العينات 0.0134gr، وكثافة جيدة كان متوسط وزن العينة 0.04576gr. تم إدراج نتائج تجارب تشغيل عوادم البولي ستايرين على جهاز الغزل بالطرد المركزي في الجداول التالية:

الجدول:(2) : نتائج تشغيل محلول بوليمير بتركيز 12% wt، المذيب كلوروفورم، المسافة بين الإبرة والمجمع 10cm

السرعة الدورانية rpm	عدم تشكل شبكة (رذاذ)	شاشة ذات كثافة ضعيفة	شاشة ذات كثافة متوسطة	شاشة ذات كثافة جيدة
1000		☑		
2000			☑	
3000		☑		
4000	☑			
5000	☑			

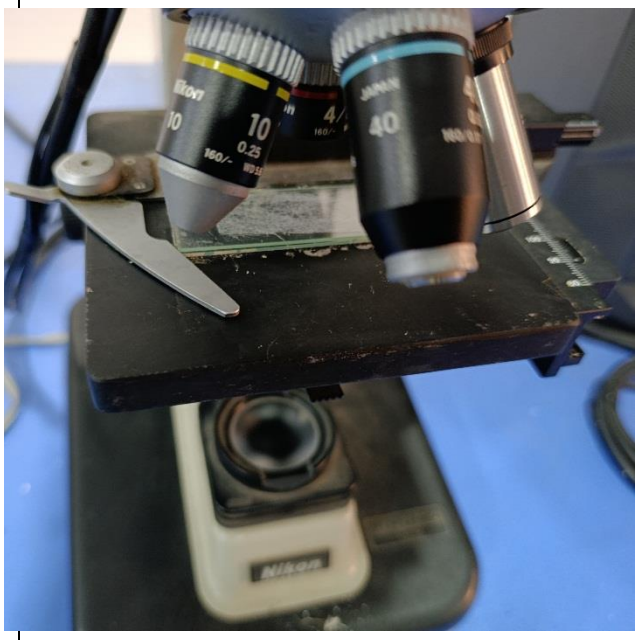
الجدول:(3) : نتائج تشغيل محلول بوليمير بتركيز wt 12%، المذيب كلوروفورم، المسافة بين الإبرة والمجمع 15cm

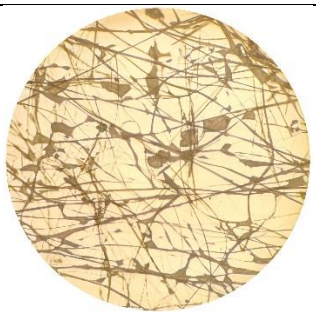
السرعة الدورانية rpm	عدم تشكل شبكة (رذاذ)	شاشة ذات كثافة ضعيفة	شاشة ذات كثافة متوسطة	شاشة ذات كثافة جيدة
1000		☑		
2000				☑
3000			☑	
4000			☑	
5000		☑		

الجدول: (4) : نتائج تشغيل محلول بوليمير بتركيز wt 12%، المذيب كلوروفورم، المسافة بين الإبرة والمجمع 20cm

السرعة الدورانية rpm	عدم تشكل شبكة (رذاذ)	شاشة ذات كثافة ضعيفة	شاشة ذات كثافة متوسطة	شاشة ذات كثافة جيدة
1000		☑		
2000			☑	
3000			☑	
4000		☑		
5000		☑		

يوضح الشكل رقم (9) شبكات ألياف البولي ستايرين تحت المجهر الضوئي المنتجة باستخدام تقنية الطرد المركزي.





A

B

الشكل رقم (9) شبكات ألياف البولي ستايرين تحت المجهر الضوئي

من خلال المجهر الضوئي لوحظ أن الشبكات الليفية الناتجة تتكون من ألياف البولي ستايرين ذات لون أبيض متباينة بالقطر والكثافة، حيث تم الحصول على شبكات ذات كثافة جيدة كما هو واضح في الشكل رقم (9-A)، وشبكات ذات كثافة متوسطة كم في الشكل رقم (9-B). عند السرعة الدورانية المنخفضة لا يتم تشكيل ألياف لأن قوة الطرد المركزي الناتجة غير كافية للتغلب على التوتر السطحي للمحلول من أجل تحقيق شرط الانبثاق، وهكذا مع الزيادة في سرعة رأس الغزل تزداد قوة الطرد المركزية المطبقة على انبثاق السائل وبالتالي ينتج كتلة أكبر من الانبثاق السائل وتزداد الإنتاجية وتزداد استطالة الألياف، ولكن في حال كانت السرعة الدورانية عالية جداً لا يتم الحصول على ألياف لأن الانبثاق السائل يصل إلى المجمع دون تبخر المذيب الذي لم يحصل على وقت كاف ليتبخر[1][19].

5. الاستنتاجات والتوصيات:

تم إنتاج شبكات ليفية من مخلفات البولي ستايرين بواسطة جهاز الغزل بالطرد المركزي. وقد وجد أنه يمكن الحصول على شبكات ليفية ذات كثافة جيدة عند تركيز البوليمر 12%wt وباستخدام الكلوروفورم كمذيب، وإبرة ذات قطر فوهة: (0.6 mm)، إن تطبيق سرعة بين 3000-4000rpm أدى إلى إنتاج شبكات ألياف ذات كثافة جيدة وذلك عند مسافة بين المجمع والفوهة 15cm.

نوصي بدراسة أقطار الألياف ونفوذية الشبكات للماء والهواء، وتقييم إمكانية تطبيق شبكات ألياف البولي ستايرين الناتجة كوسيط لتصفية المياه.[18]

6. المراجع الأجنبية:

[1] Li, Z., Wang, Y., & Chen, H. (2025)- "Optimization of Centrifugal Spinning Parameters for Recycled Polystyrene Nanofibers Using Response Surface Methodology (RSM)". Journal of Polymer Engineering, 45(2), 112-125

[2] Chen.B, Wang. J, Jiang. Y, Zhou. H, Liao. C, Zhang. X, Kan. Y, NI Dewei, & Dong. S. (2020)- Stable Zirconium Carbide Fibers Fabricated by Centrifugal Spinning. Technique.Journal of Inorganic Materials,Vol. 35 No. 12.

[3] Zhang. Z, Sun. J. (2017)- Research on the development of the centrifugal spinning. MATEC Web of Conferences, 95, 07003.

[4] Abdulhussain, R., Al-Sabbagh, B., & Al-Najar, R. (2025)- "A Comprehensive Review on Centrifugal Spinning: From Polymer Solution to Advanced Applications". Polymer Reviews, 65(1), 45-88

[5] Badrossamay,M. R., McIlwee, H. A., Goss, J. A., & Parker, K. K. (2010)- Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. Nano Letters, 10(6), 2257–2261.

[6] Huang, C., Chen, R., & Ke, Q. (2021)- Jet behavior and fiber morphology in centrifugal spinning: A review. Physics of Fluids, 33(7), 071701

[7] Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H., & Hofman, K, (2012)- The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 7(2), 63-73.

[8] Zhao, Y., Liu, F., & Zhang, T. (2023)- "The Role of Solvent Evaporation in Centrifugal Spinning of Polystyrene: A Numerical and Experimental Study". Chemical Engineering Science, 270, 118-132

[10] Lu.Y, Li.Y, Zhang.S, et al. (2013)- Parameter study and characteriza-tion for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. Europ Polym J; 49(12): 3834-3845.

[11] Fang.Y, Dulaney.AR, Gadley.J, et al.(2016)- A comparative param-eter study: controlling fiber diameter and diameter distri-bution in centrifugal spinning of photocurable monomers. Polymer; 88: 102-111.

[12] Natarajan.TS and Bhargava.P.(2018)- Influence of spinning pa eters on synthesis of alumina fibres by centrifugal spin Ceramics . Int; 40(10): 11644-11649

[13] Dosunmu, O. O., Chase, G. G., Kataphinan, W., & Reneker, D. H. (2006)- Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. Nanotechnology, 17(4), 1123.

[14] Lozano, K., & Sarkar, K. (2009)- Superfine Fiber Creating Spinneret and Uses Thereof. U.S. Patent No. US20090280325A1.

[15] Wang, X., et al. (2019)- Effects of humidity on the morphologies of PMMA nanofibers during centrifugal spinning. Polymer Testing, 75, 119-125

[16] Rashid, M. M., & Alam, A. Z. (2023)- "Parametric Optimization for Uniform Nanofiber Production from Waste Polystyrene Using Centrifugal Spinning". Journal of the Textile Institute, 114(11), 1678-1689

[17] Xu, Z., Li, J., & Zhou, H. (2022)- Modeling and optimization of centrifugal spinning parameters for polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofibers using response surface methodology. Chemical Engineering Research and Design, 177, 640-651.

[18] Kim, S., Park, J., & Lee, H. (2024)- "Recycling of Expanded Polystyrene Waste into Fibrous Mats via Centrifugal Spinning for Oil Spill Cleanup". Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(3), 112-123

[19] Singh, A., Sharma, V., & Gupta, R. (2024)- "Effect of Rotational Speed and Collector Distance on Morphology of PS Fibers from Waste Material". Materials Today: Proceedings, 98, 234-240

6. المراجع العربية:

[9] IDREES.M,(2020). A Study of Manufacturing a Centrifugal Spinning Device for the Production of Synthetic Fibres. Homs uni.

تقييم فعالية الفحم المنشط المصنّع من كوز الصنوبر في إزالة الكروم والكادميوم من مياه الصرف الناتجة عن معامل دباغة الجلود

د.م. فاطمة التركي

الملخص

في ظل الطلب المتنامي على المياه نتيجة التزايد المستمر في عدد سكان العالم، تفاقمت مشكلة توفر المياه الصالحة للاستخدام البشري، ولذلك كان لابد من البحث على طرق جديدة وفعالة لمعالجة المياه باستخدام مواد طبيعية. يحقق شروط الاستدامة وعدم استنزاف الموارد الطبيعية.

تم في هذا البحث تصنيع فحم منشط من كوز الصنوبر، حيث تم تصنيعه بهدف استخدامه لإزالة الكروم والكادميوم من مياه الصرف الناتجة عن معامل دباغة الجلود، والتي ينتج عنها كميات كبيرة من الملوثات ذات الأثر سلبي كبير أهمها الكروم والكادميوم.

بعد أن تم تصنيع الفحم المنشط من كوز الصنوبر تم تحديد أهم خصائصه ومقارنتها بخصائص فحم منشط تجاري للمقارنة، بينت النتائج: أن الفحم المنشط المصنّع من كوز الصنوبر يمتلك كثافة أقل مما يمتلكه الفحم التجاري بنسبة % 2.83 ، وكانت نسبة الرماد في فحم كوز الصنوبر المنشط أقل من نسبته في الفم المنشط التجاري بنسبة % 16.3 وهذا يعطيه أفضلية من هذه الناحية حيث تزداد جودة الفحم المنشط بانخفاض نسبة الرماد فيه، وتفوق رقم اليود للفحم المدروس على رقم اليود للفحم التجاري بنسبة 11.3% وهذا يدل على أن مساحة السطح الفعال لفحم كوز الصنوبر أكبر من مساحة السطح الفعال للفحم التجاري، وبالتالي مساحة امتزاز أكبر، وأظهرت صور المجهر الالكتروني وجود تشابه في البنية الهيكلية بين فحم كوز الصنوبر المنشط والفحم التجاري، ووجود فارق في متوسط أبعاد وأقطار المسام بين النوعين، فكان متوسط مقاس المسام لفحم كوز الصنوبر أقل بنسبة % 32.23 مع وجود تفوق كبير وواضح في كثافة المسام لصالح فحم كوز الصنوبر المنشط. وبينت النتائج أن فحم كوز الصنوبر المنشط قادر على إزالة كل من الكروم والكادميوم من مياه صرف معامل دباغة الجلود بنسب إزالة مختلفة، حيث بلغت نسبة إزالة الكروم % 84.6 ونسبة إزالة الكادميوم % 60.6 ، وكانت هذه النتائج قريبة من نسب الازالة عند استخدام الفحم المنشط التجاري حيث بلغت نسبة إزالة الكروم % 82.3 ونسبة إزالة الكادميوم % 63.3 .

الكلمات المفتاحية: الفحم المنشط – كوز الصنوبر– إزالة الكروم والكادميوم – مياه منصرفات معامل دباغة الجلود.

Evaluating the effectiveness of activated carbon made from pine cones in removing chromium and cadmium from wastewater generated by leather tanning plants

Dr. Fatima Alturki

Abstract

With the growing demand for water due to the continuous increase in the world's population, the problem of providing potable water has worsened. Therefore, it became necessary to search for new and effective methods of water treatment using natural materials, while ensuring sustainability and avoiding the depletion of natural resources.

This research involved the production of activated carbon from pine cones. This carbon was manufactured specifically for the removal of chromium and cadmium from wastewater generated by leather tanning plants, which produce large quantities of pollutants with significant negative impacts, most notably chromium and cadmium.

After pine cone activated carbon was manufactured, its most important properties were determined and compared with those of commercial activated carbon for comparison. The results showed that the pine cone activated carbon had a density 2.83% lower than commercial activated carbon, and the ash content in the pine cone activated carbon was 16.3% lower than in commercial activated carbon. This gives it an advantage in this respect, as the quality of activated carbon increases with a lower ash content. The iodine value of the studied carbon was 11.3% higher than that of commercial activated carbon, indicating that the effective surface area of the pine cone activated carbon is larger than that of commercial activated carbon, and therefore a larger adsorption area. Electron microscope images showed a similarity in the structural composition between the pine cone activated carbon and commercial activated carbon, and a difference in the average dimensions and diameters of the pores between the two types. The average pore size of the pine cone activated carbon was 32.23% smaller, with a significant and clear advantage in pore density in favor of the pine cone activated carbon. The results showed that activated pine cone charcoal is able to remove both chromium and cadmium from the wastewater of leather tanning factories at different removal rates, with the removal rate for chromium reaching 84.6% and the removal rate for cadmium reaching 60.6%. These results were close to the removal rates when using commercial activated charcoal, where the removal rate for chromium reached 82.3% and the removal rate for cadmium reached 63.3%.

Key Words: Activated carbon - pine cone - removal of chromium and cadmium - wastewater from leather tanning factories.

1. مقدمة:

تشكِّل ندرة المياه العذبة وتدهور جودتها أحد أبرز التحديات البيئية والتنموية في القرن الحادي والعشرين. فمع التوسع الصناعي والزراعي والسكاني المتسارع، تتعرض المسطحات المائية حول العالم لضغوط هائلة نتيجة تصريف كميات متزايدة من الملوثات بمختلف أنواعها: العضوية (كالأصباغ والمبيدات والهيدروكربونات)، وغير العضوية (كالمعادن الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم والكروم)، والمغذيات (كالنترات والفوسفات)، إضافة إلى الملوثات الناشئة مثل المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية. تشير تقارير منظمة الصحة العالمية والأمم المتحدة إلى أن أكثر من ملياري شخص لا يحصلون على مياه شرب آمنة، وأن ما يصل إلى 80% من مياه الصرف الصحي على مستوى العالم تُصرف إلى البيئة دون معالجة كافية، مما يؤدي إلى تداعيات صحية سيئة (كتفشي الأمراض المنقولة بالماء) وبيئية (كنمو الطحالب الضارة وانخفاض التنوع الحيوي) واقتصادية (كتراجع الإنتاجية الزراعية والصناعية).

تتطلب مواجهة هذه الأزمة تطوير تقنيات معالجة مياه فعالة، مستدامة، واقتصادية، خاصة في ظل محدودية تقنيات المعالجة التقليدية (كالترسيب الكيميائي والتهوية) في إزالة بعض الملوثات ذات التركيزات المنخفضة والسمية العالية. ومن هنا، تبرز الحاجة الملحة إلى وسائل معالجة متقدمة ترتكز على مبادئ الكيمياء الخضراء وتقنيات التدوير، تستهدف تحويل النفايات إلى موارد، وتقديم حلول قابلة للتطبيق على نطاق واسع.

يُعتبر الامتزاز (Adsorption) من أكثر التقنيات الواعدة والأكثر استخداماً في تنقية المياه والهواء، نظراً لكفاءته العالية، وسهولة تطبيقه. ومن بين أهم المواد المازة التي يمكن استخدامها في هذا المجال، الفحم المنشط (Activated Carbon) حيث يحتل مكانة الصدارة بسبب مساحته السطحية الهائلة، ونسبة مساميته العالية، وتعدد أشكاله، وقدرته على امتزاز طيف واسع من الملوثات.

هناك الكثير من المواد يتم منها تصنيع الفحم المنشط لأغراض تنقية المياه والهواء، لكن الاعتماد على المواد الخام التقليدية يسبب ارتفاع تكلفته نسبياً. هذا ما قاد المجتمع العلمي إلى البحث عن مواد خام بديلة، رخيصة، ومتجددة، تكون في العادة من نواتج عمليات زراعية أو صناعية، مما يحقق فائدتين: تقليل تكلفة إنتاج الفحم المنشط، والتخلص الآمن من النفايات عبر تحويلها إلى منتج ذي قيمة مضافة. ومن بين هذه المواد الواعدة، يبرز كوز الصنوبر الذي هو محور بحثنا هذا.

شجرة الصنوبر من الأشجار المنتشرة على نطاق واسع في مناطق حوض البحر الأبيض المتوسط وأمريكا الشمالية وآسيا، وتُزرع لأغراض تجارية متعددة (الخشب، الراتنج، الزينة). ينتج عن هذه الصناعة كميات هائلة من المخلفات الثانوية، ومن أبرزها أكواز الصنوبر. تشكل هذه الأكواز، التي تُجمع عادة وتسقط حول الأشجار، مصدر إزعاج قد يزيد من خطر الحرائق في الغابات، وغالباً ما تُحرق في العراء أو تترك لتتحلل ببطء، مما يساهم في انبعاثات غير مرغوبة أو يستهلك مساحات مخصصة للتخلص من النفايات.

من الناحية التركيبية، يُظهر كوز الصنوبر خصائص مثيرة تجعله مرشحاً ممتازاً لإنتاج الفحم المنشط عالي الجودة: لاحتوائه على محتوى كربوني عالٍ: حيث تصل نسبة الكربون الثابت فيه إلى حدود 40–50%، وهو الأساس لبناء الهيكل المسامي، بالإضافة لبنية صلبة ومتينة مما ينتج عنه فحم منشط بحبيبات ذات متانة ميكانيكية جيدة، ويمتاز بوفرة وتجدد فهو منتج ثانوي متجدد سنوياً وبكميات كبيرة، وذو تكلفة منخفضة للغاية تكاد تكون تكلفته فقط تكلفة الجمع والنقل، وخلوه نسبياً من الشوائب الضارة مقارنة ببعض المواد الخام الأخرى، لذا فإن تحويل كوز الصنوبر من نفايات إلى فحم منشط يمثل نموذجاً تطبيقياً جيداً لمفاهيم اقتصاد التدوير والتكنولوجيا النظيفة، حيث يتم تدوير المخلفات إلى منتج مفيد يساعد في حل مشكلة بيئية أخرى.

2. أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في إيجاد بدائل طبيعية لإزالة بعض العناصر المعدنية الثقيلة من منصرفات معامل الدباغة وأهمها الكروم والكادميوم.

يهدف البحث بشكل أساسي إلى:

1- تصنيع فحم منشط من كوز الصنوبر والذي يعتبر أحد أنواع المخلفات الزراعية.

2- تحديد خواص الفحم الذي تم تصنيعه ومقارنة خواصه بخواص الفحم المنشط التجاري.

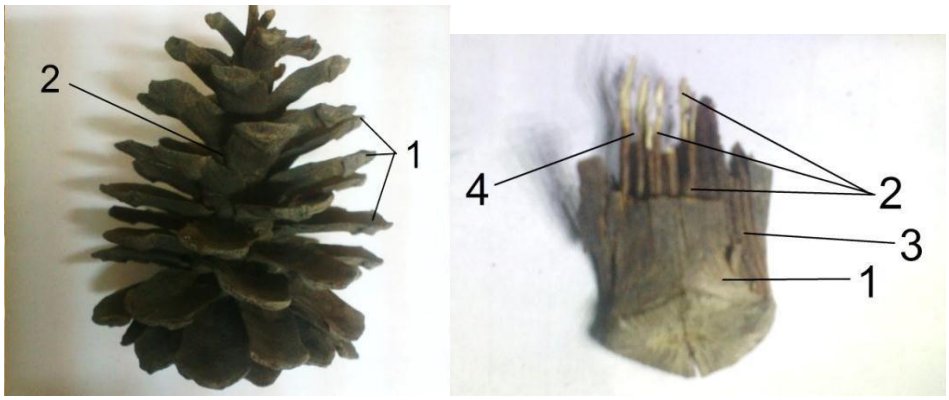
3- اختبار فعالية فحم كوز الصنوبر المنشط في إزالة كل من عنصري الكروم والكادميوم من مياه الصـــرف الناتجة عن معامل دباغة الجلود ومقارنتها بفعالية الإزالة التي يحققها الفحم التجاري.

3. الدراسات المرجعية:

بالعودة إلى الدراســات المرجعية، نجد أنه من الممكن النظر لهذا الموضــوع من عدة نواحي، فبعض الدراسات اهتمت بما يتعلق بإعادة تدوير كوز الصنوبر نفسه الذي يعد نفايات، والبعض الآخر اهتمت باســتخدام بعض مواد المخلفات لتصــنيع فحم منشــط واختبار فعالية الفحم المنتج، حيث تعطينا الأدبيات العلمية العديد من الدراسات ونذكر منها:

أجرى قرمو ورفاقه في عام 2016 دراسة كان الهدف منها دراسة خواص بعض مواد المخلفات الزراعية لتحديد إمكانية اســـتخدامها في العزل الحراري للمباني بعد تحويلها لألواح، وكان كوز الصـــنوبر الســـوري غير الثمري من أهم المواد المدروســـة، حيث تم تحديد بعض خواصـه الفيزيائية والتركيبية وهو في حالته الأولية، حيث قدم الباحث وصـفاً تركيبياً دقيقاً لكوز الصـــنوبر ككل ولحراشـــفه، حيث يتكون كوز الصـــنوبر من مخروط يحيط به حراشـــف شـــبه خشـــبية بســـماكة تتراوح ما بين 2-6 mm ، وتتكون كل حرشـــفة من أربع طبقات: الطبقة الأولى هي الطبقة العليا، وهي عبارة عن قشـــر بني اللون وهي الأقل ســـماكة وتكون قصـــفة وقاســـية. أما الطبقة الثانية فهي الطبقة الداخلية وتتكون من طبقتين، تكون احداها عبارة عن أعصاب متينة ذات طبيعة خشبية مرنة نوعاً ما تعمل كأعصاب تقوية، وتحيط بها طبقة ثانية

والتي تكون إما مادة ذات طبيعة متفتتة خشـــبية تغلف الأعصـــاب، أو فراغ هوائي يحيط بالأعصـــاب، أما الطبقة الأخيرة فهي طبقة ســـفلية، وهي شـــبيهة بالطبقة الأولى ولها نفس الطبيعة والمواصفات. حيث تتصل الطبقة الأخيرة بالطبقة الأولى في نهاية الحرشفة من الأمام لتشكلا سوياً غلاف الحرشفة بشكل كامل. ويوضح الشكل (1) كوز الصنوبر كاملاً وإحدى حراشف كوز الصنوبر.



a- بنية كوز الصنوبر

b- بنية طبقات احدى حراشف كوز الصنوبر

1- الحراشف 2- محور الكوز

1- الطبقة الأولى (قشر الحرشفة) 2- الطبقة الثانية (أعصاب)

3- الطبقة الثالثة (المتفتتة) 3- الطبقة الرابعة (القشر السفلي)

الشكل (1) كوز الصنوبر كاملاً وإحدى حراشف كوز الصنوبر [1]

بينت الدراسة أن كثافة كوز الصنوبر $193.75\ kg/m^3$ ، وبلغت امتصاصيته للماء 40% من وزنه الاولي، ومن حيث اختبارات مقاومته للحرائق فقد كان قابلاً للاشـتعال بسـرعة اشتعال متوسطة مقارنةً بباقي المواد لتي تم اختبارها.[1]

قام كاديرفيلو ورفاقه في العام 2003 بإجراء بحث اســـتخدم فيه الباحثون مخلفات زراعية لتحضـــير فحم منشـــط وتطبيقه لإزالة الأصـــباغ وأيونات المعادن من المحاليل المائية، تم استخدام قشور القطن ونشارة خشب جوز الهند، حيث تم تحضير الفحم وتنشيطه، من ثم تم اختباره لإزالة الملوثات المذكورة، وأظهرت النتائج أن الفحم الذي تم اختباره قام بإزالة معظم الأصباغ بالإضافة لإزالته لأيونات الزئبق والنيكل، وذلك خلال فترة زمنية قصيرة جداً.[2]

وفي دراسة أخرى قام بها ديبي وزملاؤه عام 2015 تم تحضير الفحم المنشّط من قشور جوز الهند الخضراء بطريقة التنشيط الكيميائي واستخدامه في معالجة المياه الملوثة بأزرق الميثيلين. أشارت النتائج إلى أنّ قدرة الامتزاز تعتمد على حجم المسام، ومساحة السطح، وحجم المسام الدقيقة للفحم المنشّط. [3]

أجريت دراسة في عام 2016 من قبل أبو الرب وزملائه والتي عملت على إزالة رابع كلوروفينول من المياه الملوثة باستخدام الكربون المنشط المستخلص من نوى التمر المجففة، حيث تم تحضير خمسة أنواع مختلفة من الكربون المنشط من نوى التمر المجففة باستخدام الهواء وحمض الفوسفوريك كعوامل تنشيط. وقد حددت نسبة حمض الفوسفوريك إلى نوى التمر خصائص الكربون المنشط المُحضر؛ حيث تراوحت مساحة سطح النيتروجين المكافئة من 794 m^2/g لنسبة 5:1 إلى 1707 m^2/g لنسبة 2:1، بينما تراوح حجم المسام الدقيقة من 0.24 cm^3/g لنسبة 5:1 إلى 0.59 cm^3/g لنسبة 2:1. وتم اختبار الكربون المنشط المُحضر لإزالة رابع كلوروفينول من المحاليل المائية باستخدام عملية الامتزاز. وأظهر الكربون المنشط المُحضر بنسبة 2:1 أعلى قدرة على الامتزاز بحد أقصى بلغ 525 mg/g. وأظهرت دراسات الرقم الهيدروجيني عند التوازن أن إزالة رابع كلوروفينول تعتمد على الرقم الهيدروجيني. فبلغ الامتزاز أقصاه عند قيمة أس هيدروجيني متوازنة قدرها 5.5. وأظهرت الدراسات الديناميكية أن امتزاز رابع كلوروفينول على الكربون المنشط بنسبة 2:1 سريع، حيث تم بلوغ % 80 من أقصى امتصاص خلال أول 40 دقيقة. وقد تبين أن كلاً من الامتزاز السطحي والانتشار داخل الجسيمات آليتان فعالتان للامتزاز. وأشارت قيم المعاملات المبينة في الدراسة إلى قدرة الفحم المنشّط المحضّر على امتزاز مادة خماسي كلورفينول من المحاليل المائية بكفاءة عالية بحيث يمكن استخدامه عوضاً من المواد الأكثر كلفة [4].

4. مواد وطرائق البحث:

1.4.المواد والأجهزة:

1.1.4. المواد المستخدمة:

كوز الصنوبر (مادة أولية)- ماء مقطر (لعمليات الغسيل)- هيدروكسيد البوتاسيوم (لتنشيط الفحم)- حمض كلور الماء(لضبط الحموضة والغسيل)- نشاء الذرة (مادة رابطة)- مياه صناعية (مياه منصرفات مدابغ الجلود)- غاز النيتروجين (لتأمين جو خامل أثناء الكربنة)

2.1.4. الأجهزة المستخدمة:

فرن كهربائي (للكربنة) - مجفف مزود بمروحة (للتجفيف)- مطحنة (لطحن المواد الصلبة أثناء عملية التصنيع)- ميزان الكتروني دقيق- جهاز قياس الحموضة -خلية ترشيح- مفاعل اهتزازي- جهاز امتصاص ذري - جهاز اختبار الضغط الميكانيكي.

2.4.تحضير الفحم:

تمر عملية تصنيع الفحم المنشط بالعديد من المراحل، كمراحل التحضير الأولية، مروراً بالطحن والتفحيم وغيرها من مراحل التشطيب النهائية، وفيما يلي طريقة التي تم بها تحضير الفحم المنشط من أكواز الصنوبر ضمن هذا البحث.

1- الجمع والتجفيف:

تم جمع كمية من أكواز الصنوبر غير الثمري التي تساقطت من الأشجار في إحدى المناطق الحراجية، من ثم تم غسل تلك الأكواز بشكل جيد وتخليصها من الاوساخ والأتربة والغبار المتلاصق عليها، وتم بعد ذلك تجفيف تلك الأكواز باستخدام مجفف عند درجة حرارة 105 °C وذلك حتى ثبات الوزن، وبذلك أصبحت أكواز الصنوبر جاهزة للانتقال إلى الخطوة التي تليها.

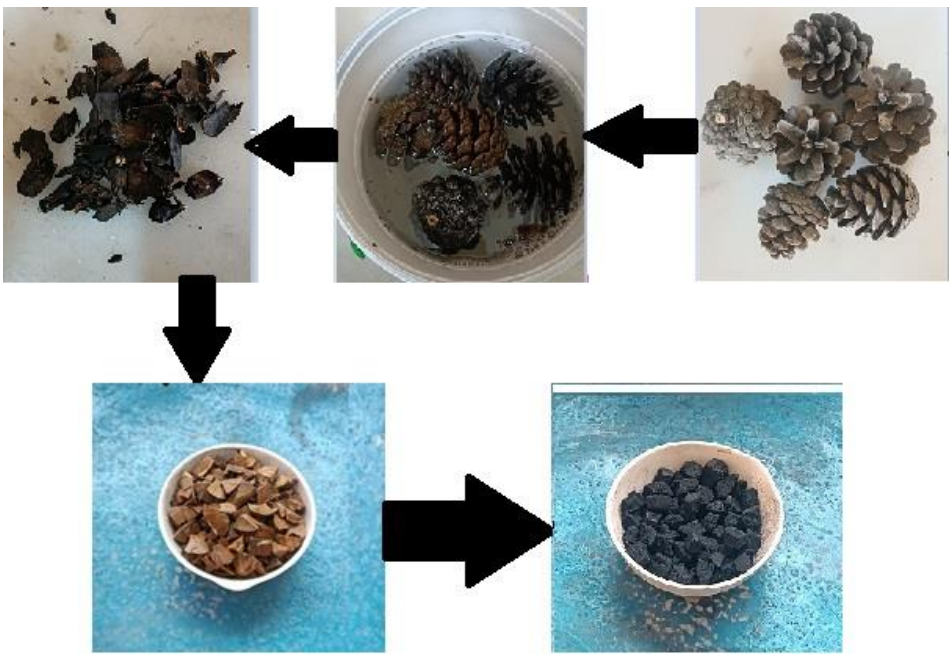
2- التقطيع:

بعد تجفيف أكواز الصنوبر تم البدء بعملية تقطيع وتكسير الأكواز لقطع صغيرة، حيث تم تكسير الحراشف الموجودة على محيط الكوز وفصلها عن مركز الكوز، من ثم تم

تقطيع المركز لقطع صغيرة مساوية بالحجم للحراشف، وبذلك أصبح لدينا مسحوق حُبيبي خشن تتراوح أبعاد كل حبة بين 0.5 cm حتى 1 cm تقريباً.

3- الكربنة:

تم في هذه المرحلة وضع كمية من المادة الأولية التي تم تحضيرها (أكواز الصنوبر المجففة والمقطعة) في فرن كهربائي وتشغيله، حيث تم ضبط درجة الحرارة على الدرجة 600 °C في جو خامل، فتمت العملية مع تدفق ثابت لغاز النيتروجين ضمن حجرة الفرن، وقد استمرت العملية لفترة تزيد عن الساعتين والنصف، حتى إتمام تفحيم المادة الأولية وتحولها إلى فحم، حيث تم التأكد من إتمام عملية التفحيم من خلال اخراج عينات من داخل الفرن اثناء التفحيم والعمل على طحنها والتأكد أن داخلها أصبح متفحماً (تفحيم من الداخل والخارج)، من ثم تم اخراج الفحم وتبريده حتى الوصول إلى درجة حرارة المحيط. ويظهر الشكل (2) مراحل عملية تصنيع الفحم وصولاً للكربنة.



الشكل (2) يبين مراحل عملية تصنيع الفحم وصولاً للكربنة

4- تشكيل وتنشيط حبيبات الفحم:

في هذه المرحلة تم تحويل الفحم الأولي الناتج عن عملية الكربنة إلى مادة قابلة للتشكيل والتنشيط الفعّال. حيث جرى طحن الفحم باستخدام مطحنة ميكانيكية للحصول على مسحوق فحمي ناعم ومتجانس نسبياً، وذلك بهدف زيادة مساحة التلامس بين الجسيمات وتحسين كفاءة المزج مع المواد المضافة في الخطوات اللاحقة.

بعد ذلك أضيف نشاء الذرة كمادة رابطة بنسبة وزنية مقدارها 10% من كتلة الفحم المطحون، لما يتمتع به من قدرة على تحسين التماسك البنيوي للحبيبات النهائية دون التأثير سلباً على خصائصها المسامية بعد المعالجة الحرارية، حيث بينت الأبحاث أن النسبة المعتمدة التي يتم استخدامها من النشاء كمادة رابطة تتراوح ما بين 5–12% [9] وعلى هذا الأساس تم تجربة عدة نسب مستخدمة وبينت التجربة العملية أن نسبة 10% تعطي أفضل أداء بنيوي. تم خلط المزيج خلطاً ميكانيكياً جيداً لضمان التوزيع المتجانس للمادة الرابطة ضمن كامل الكتلة الكربونية، الأمر الذي يسهم في الحصول على بنية متماسكة ومتجانسة عند التشكيل.

في الخطوة التالية أضيف هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بتركيز % 85 كعامل تنشيط كيميائي، حيث يُعد من أكثر العوامل فاعلية في تطوير البنية المسامية للفحم المنشط. تم مزج المكونات لفترة زمنية كافية لضمان تفاعل أولي متجانس بين الفحم وعامل التنشيط، وتشكيل قوام عجيني متجانس يسمح بإجراء عملية التشكيل دون حدوث تكتلات موضعية أو تباين في التركيب .[9]

أُخضعت العجينة الناتجة لعملية ضغط وتشكيل باستخدام قالب مناسب للحصول على حبيبات منتظمة الشكل ومتقاربة الأبعاد، بما يحقق تجانساً في الخصائص الفيزيائية ويجعلها مماثلة – من حيث الشكل والحجم – للحبيبات التجارية المستخدمة في تطبيقات أعمدة الامتزاز. وتكتسب هذه الخطوة أهمية عملية، إذ إن انتظام الشكل يسهم في تحسين توزيع الجريان وتقليل فقدان الضغط عند الاستخدام الصناعي.

عقب التشكيل، وُضعت الحبيبات في فرن حراري تحت جو خامل من غاز النيتروجين يُضـــخ بمعدل تدفق ثابت لمنع حدوث الأكســـدة أو الاحتراق الجزئي للبنية الكربونية. رُفعت درجة الحرارة تدريجياً حتى 500°C ، وتم الحفاظ عليها لمدة تزيد عن ساعة ونصف لضمان اكتمال عملية التنشيط الكيميائي.

تؤدي هذه المعالجة الحرارية بوجود KOH إلى حدوث تفاعلات اختزالية وإعادة ترتيب للبنية الكربونية، ينتج عنها تطوير شـبكة مسـامية متقدمة تتضـمن مسـامات دقيقة ومسامات متوسطة، إضافة إلى تشققات داخلية على المستويين الميكروي والنانوّي. وتعمل هذه البنية المسـامية المتطورة على زيادة المسـاحة السـطحية النوعية للفحم المنشـط، وتعزيز عدد المواقع الفعالـة القادرة على امتزاز الملوثات، ممـا ينعكس مباشـــرة على رفع كفاءة الأداء الامتزازي للمادة الناتجة.

وفي نهاية عملية التنشـــيط، أُخرجت الحبيبات من الفرن وتركَت لتبرد تدريجياً إلى درجة حرارة الغرفة تحت ظروف خاضـعة للتحكم، حفاظاً على اسـتقرار بنيتها المسـامية ومنع حدوث إجهادات حرارية قد تؤثر في متانتها الميكانيكية.

5- الغسيل النهائي وضبط الرقم الهيدروجيني للفحم:

المرحلة النهائية تضـمنت الغسـيل النهائي للفحم وتجفيفه، وتخلل هذه المرحلة تعديل الرقم الهيدروجيني للفحم الناتج، حيث تم غســـيل الفحم بحمض كلور الماء ثم بالماء المقطر عدة مرات، مع قياس pH مياه الغسيل لتحديد الرقم الهيدروجيني للفحم الناتج، وبعد الوصـول لرقم هيدروجيني 7 تم وضـــع الفحم الناتج في مجفف عند درجة حرارة 105°C لفترة زمنية كافية وذلك حتى ثبات الوزن، من ثم تم التبريد حتى الوصـــول لدرجة حرارة الغرفة، وبذلك أصبح الفحم المنشط جاهزاً لاختباره وتحديد خواصه.

3.4. تحديد خواص فحم كوز الصنوبر المنشط المنتج:

تم اجراء بعض القياسات والاختبارات لتوصيف الفحم المنشط الناتج وتحديد بعض خواصه، وهي تحديد الكثافة الظاهرية، تحديد نسبة الرماد، تحديد رقم اليود، توصيف البنية المجهرية، وتحديد مقاومته الميكانيكية (مقاومة الكسر نتيجة الضغط)، حيث تمت جميع الاختبارات والقياسات وفقاً للمواصفات والمقاييس العالمية المعمول بها.

1- تحديد الكثافة:

تم تحديد الكثافة الظاهرية لفحم كوز الصنوبر المنتج وذلك بتحديد كلاً من وزن حبيبات الفحم وتحديد حجمها، حيث تم تحديد وزن عدد من حبيبات الفحم منتظمة الشكل باستخدام ميزان رقمي دقيق، وتم تحديد أحجامها وذلك بقياس أبعادها باستخدام بياكولس وحساب أحجامها، من ثم بقسمة الوزن على الحجم يتم تحديد كثافة كل حبيبة فحم. تم هذا الإجراء على عدد من حبيبات الفحم وحساب متوسط الكثافة. تم تطبيق هذا القياس على كل من فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري.

تم تطبيق هذا الإجراء بالاعتماد معايير الجمعية الأمريكية للمواصفات والمقاييس ASTM وفقاً للمواصفة القياسية الأمريكية ASTM D2854-09(2025). [5]

2- تحديد نسبة الرماد:

يُعد تحديد نسبة الرماد من الاختبارات الأساسية في توصيف جودة الفحم المنشط، لما لهذا العامل من تأثير مباشر في أدائه التطبيقي، سواء في تنقية المياه أو معالجة الهواء أو الاستخدامات الصناعية الأخرى.

تم تنفيذ اختبار تحديد نسبة الرماد وفقاً للمواصفة القياسية للجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM D2866-11 [6] ، والتي تُعنى بتحديد المحتوى الكلي للرماد في الفحم المنشط تحت ظروف احتراق مضبوطة. وقد طُبق هذا الإجراء على كل من الفحم المنشط المصنَّع من كوز الصنوبر والفحم المنشط التجاري المستخدم كعينة مرجعية، وذلك بهدف إجراء مقارنة علمية دقيقة بين العينتين من حيث درجة النقاوة وجودة البنية الكربونية.

أُجريت التجربة وفق الخطوات الآتية: في البداية تم تجفيف عينات من كلاً النوعين من الفحم في مجفف عند درجة مناسبة حتى ثبات الوزن، وذلك لضمان إزالة أي رطوبة متبقية قد تؤثر في دقة القياس. بعد ذلك وُزنت كمية مقدارها 10 g من كل عينة مجففة باستخدام ميزان تحليلي عالي الدقة، ثم وُضعت العينات في بواتق خزفية مقاومة لدرجات الحرارة المرتفعة.

نُقلت البواتق إلى فرن احتراق (مرمدة)، حيث رُفعت درجة الحرارة تدريجياً إلى ما يقارب 800 °C مع تأمين دخول هواء كافٍ لضمان الاحتراق الكامل للمكوّن الكربوني. استمرت عملية الترميد ثلاث ساعات، وهي مدة كافية لإتمام الأكسدة الكاملة وتحويل الجزء العضوي إلى غازات متطايرة، مع بقاء المكونات غير العضوية على شكل رماد. بعد انتهاء فترة الاحتراق، أُخرجت البواتق من الفرن وتركَت لتبرد في وسط معزول لمنع امتصاص الرطوبة من الجو، ثم وُزن الرماد المتبقي بدقة. تم بعد ذلك وزن رماد العينات المدروسة، من ثم تم حساب نسبة الرماد من خلال العلاقة التالية:

$$\text{نسبة الرماد}[\%] = \frac{W2}{W1} X100$$

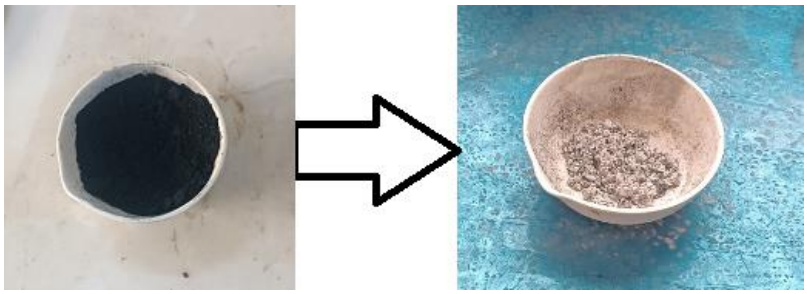
حيث: W1: وزن العينة قبل الترميد، W2: وزن الرماد المتبقي.

بلغ وزن الرماد المتبقي في عينة الفحم المنشط المصنوع من كوز الصنوبر 0.41 g، في حين بلغ وزن الرماد في العينة المرجعية التجارية 0.49 g. وبحساب نسبة الرماد

وبتطبيق العلاقة السابقة، بلغت نسبة الرماد في الفحم المنشط المصنَّع من كوز الصنوبر 4.1% ، بينما بلغت في الفحم المنشط التجاري 4.9 %. وتُعد هاتان القيمتان ضمن الحدود المقبولة للفحم المنشط عالي الجودة، إذ تشير الأدبيات إلى أن نسبة الرماد الأقل من 5–6 % تُعتبر مؤشراً جيداً على نقاوة المادة وكفاءتها في التطبيقات الامتزازية.

ويُلاحظ من النتائج أن الفحم المصنَّع من كوز الصنوبر أظهر نسبة رماد أقل من العينة التجارية، مما يعكس انخفاض المحتوى غير العضوي فيه، ويُحتمل أن يكون ذلك ناتجاً

عن طبيعة المادة الأولية الزراعية المستخدمة أو كفاءة عمليات الغسيل بعد التنشيط. ويعزز هذا الانخفاض في نسبة الرماد من قابلية الفحم المصنَّع لاستخدامه في تطبيقات معالجة المياه وتنقية الهواء، حيث يساهم في الحفاظ على كفاءة المسامات وتقليل احتمال إطلاق شوائب معدنية إلى الوسط المعالج. يظهر الشكل (3) ترميد الفحم.



الشكل (3) عملية ترميد الفحم لتحديد نسبة الرماد فيه.

3- تحديد رقم اليود:

يُعتبر رقم اليود (Iodine Number) أحد المعايير الأساسية والمؤشرات الحيوية الهامة المستخدمة على نطاق واسع في تقييم جودة وكفاءة الفحم المنشط. فهو لا يقتصر على كونه مقياساً كمياً فحسب، بل يُعد انعكاساً مباشراً للخصائص البنيوية الدقيقة للمادة المازة. يقدم رقم اليود تقديراً غير مباشر لكل من درجة المسامية والمساحة السطحية الكلية للفحم المنشط، كما يُستخدم كمؤشر فعال لمستوى التنشيط الذي تعرضت له المادة الكربونية أثناء عملية التصنيع. توجد علاقة طردية واضحة بين هذه القيمة والمساحة السطحية؛ فكلما ارتفعت قيمة رقم اليود، دل ذلك على اتساع المساحة السطحية للحبيبات، مما يعني زيادة المواقع النشطة القادرة على الامتزاز. يُعرف رقم اليود تقنياً بأنه كمية اليود المقدرة بالـ mg والتي يمكن أن يمتزها g 1 من الفحم المنشط. تم إجراء قياسات رقم اليود اعتماداً على المواصفات القياسية المحددة من الجمعية الأمريكية للمواصفات والمقاييس ووفقاً للمواصفة ASTM D4607 [7] لضمان دقة النتائج وقابليتها للمقارنة مع الدراسات الأخرى.

تم الاجراء العملي لتحديد رقم اليود باتباع الخطوات المنهجية التالية بدقة متناهية:

تم في البداية تحضير العينات فتم أولاً وزن كمية محددة بدقة من عينة الفحم المنشط المُصنّعة في البحث (والتي تم الحصول عليها من كوز الصنوبر). وفي خطوة موازية، تم وزن كمية مطابقة تماماً من عينة فحم منشط مرجعية تجارية (قياسية) لغرض المقارنة. تم نقل كل عينة على حدة إلى دورق زجاجي نظيف ومُجفف. بعد ذلك، تمت إضـــافة حجم معين من محلول يود قياســـي بتركيز معلوم إلى كلا الدورقين المحتويين على عينات الفحم، مع التأكيد على تساوي الكمية المضافة لضمان تكافؤ الظروف الأولية. ثم عُرضتا لعملية رج ميكانيكي مستمر لمدة كافية لضمان تحقيق أقصى قدر ممكن من الانتشار والتماس بين جزيئات اليود وسطح الفحم المسامي. تلا ذلك فترة سكون (زمن تماس) محددة زمنياً للسماح بوصول عملية الامتزاز إلى حالة قريبة من الاتزان، حيث يتمكن الفحم من امتزاز أكبر كمية من اليود. بعد انقضاء زمن التماس، تم ترشيح محتويات كل دورق على حدة باستخدام ورق ترشيح مناسب. تهدف عملية الترشـــيح إلى فصـــل حبيبات الفحم المنشـــط (التي امتزت اليود) عن المحلول المائي المتبقي الذي يحتوي على اليود الذي لم يتم امتزازه (الراشح). تم جمع الراشح الناتج من كل عينة، ثم جرى تحديد تركيز اليود المتبقي فيه عن طريق عملية المعايرة بالتحليل الحجمي. استخدم في هذه المعايرة محلول قياسي من ثيوسلفات الصوديوم كمحلول معايرة، مع استخدام دليل النشا للكشف عن نقطة نهاية التفاعل. ومن خلال الفرق بين كمية اليود الابتدائية والكمية المتبقية في الراشـح، تم حسـاب كمية اليود التي امتزها الغرام الواحد من الفحم، أي رقم اليود، حيث بلغ رقم اليود في فحم كوز الصنوبر المنشط 782 mg/g بينما بلغ هذا الرقم في الفحم التجار المعياري 702 mg/g .

4- التوصيف المجهري:

تم اجراء مسـح مجهري لسـطح حبيبات الفحم التي تم تصـنيعها في البحث الحالي، والتي تم تصنيعها باستخدام أكواز الصنوبر، وتم ذلك باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، وتم تطبيق الاجراء على حبيبات فحم كوز الصنوبر وعلى الفحم التجاري المرجعي.

5- تحديد المقاومة الميكانيكية:

يعد اختبار المقاومة الميكانيكية أحد أهم الاختبارات التي يتوجب القيام بها، وذلك تحديد مقاومة الفحم المنشط للقوى والضغوط التي يتعرض لها أثناء التشغيل وأثناء عمليات النقل، حيث يتعرض الفحم أثناء استخدامه إلى ضغوط أحمال وخاصةً عند استخدامه في أعمدة تنقية المياه، ولذلك يجب أن يتمتع الفحم المنشط بمتانة ميكانيكية جيدة، تجعله مقاوماً لتلك الضغوط والأحمال.

لذلك تم اجراء اختبار تحديد مقاومة الفحم المنشط لقوى الكسر الناتجة عن الضغط، وذلك باستخدام جهاز خاص مخصص لذلك، حيث توضع عينة الفحم بين فكي الجهاز، أحدهما فك ثابت والآخر فك متحرك، من ثم يتم تطبيق قوة ضغط متزايدة على الفك المتحرك، فتعمل على تحريك الفك المتحرك بسرعة ثابتة بشكل يعمل على ضغط العينة بين الفكين، فيتشكل اجهاد مطبق على عينة الفحم نتيجة القوة المطبقة عليها، وتستمر القوة المطبقة بالازدياد حتى انهيار العينة المختبرة، وتكون نقطة الانهيار هي نقطة تحمل العينة لقوة الكسر نتيجة الضغط، وعندها يتم حساب اجهاد الكسر نتيجة الضغط، ويم حسابه وفقاً للعلاقة التالية:

$$\sigma = F/A$$

حيث: σ: اجهاد الانكسار بـ MPa ، F: القوة التي تنكسر عندها العينة بـ N

A: مساحة سطح العينة بـ m^2

تم تطبيق هذا الاختبار وفقاً للجمعية الأمريكية للمواصفات والمقاييس بالاعتماد على المواصفة القياسية ASTM D4179-22. [8]

4.4. اختبار كفاءة إزالة فحم كوز الصنوبر لعنصري الكروم والكادميوم من مياه منصرفات معامل دباغة الجلود:

تم جمع عينات من المياه الناتجة عن أحد معامل دباغة الجلود، وتمت عملية الجمع وفق الطرق الفنية المتبعة اصولاً باستخدام أواني زجاجية معقمة ومخصصة لهذا الغرض، من ثم تم اجراء ترشيح أولي لعينات المياه المقطوفة وذلك للتخلص من الشوائب الصلبة المعلقة

وجميع المواد التي يمكن ترشيحها، وتمت هذه العملية باستخدام خلية ترشيح، من ثم أُخذ الراشح للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري، وذلك لتحديد التركيز الأولي لكل من عنصري الكروم والكادميوم، حيث يتواجد هاذان العنصران في المياه الناتجة عن معامل دباغة الجلود بتراكيز مرتفعة.

بعد اجراء تحليل للمياه وتحديد تراكيز الكروم والكادميوم، تم اجراء معالجة للمياه باستخدام الفحم المنشط الذي تم تصنيعه في البحث الحالي (فحم كوز الصنوبر)، وتم تطبيق نفس الاجراء باستخدام الفحم التجاري المرجعي، وتم ذلك بغرض إزالة الكروم والكادميوم من المياه الملوثة الناتجة عن معامل الدباغة باستخدام هاذان النوعان من الفحم المنشط وتحديد كفاءة كل منهما في الازالة.

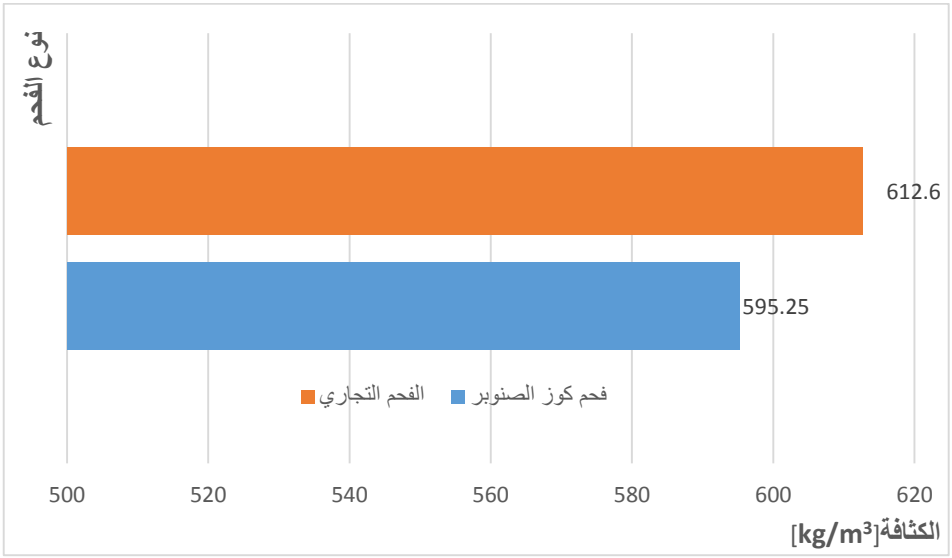
تمت عملية المعالجة بوضع كميات متساوية من المياه الملوثة بعدد من الأواني الزجاجية المخبرية، كمية المياه في كل آنية زجاجية تبلغ 500 ml ، وتم بعد ذلك وضع كميات متدرجة من الفحم المنشط في كل آنية ومن كل نوع من أنواع الفحم المنشط المدروس، فوضع في الآنية الأولى 0.5 g من فحم كوز الصنوبر المنشط، وفي الثانية 1 g وفي الثالثة 2 g وفي الرابعة 4 g والخامسة 6 g والسادسة 8 g ، وتم وضع كميات مماثلة من الفحم المنشط التجاري في الأواني الزجاجية الأخرى وبنفس الظروف، وتم بعد ذلك وضع الأواني الزجاجية على جهاز هزاز يعمل على رج العينات بشكل جيد من أجل تحقيق أكبر قدر من الانتشار لضمان تحقيق أقصى قدر ممكن من الانتشار والتماس بين سطح الفحم المسامي وبين الملوثات التي تحتويها المياه، وبالتالي تحقيق أكبر قدر من الامتزاز الممكن، واستمرت هذه العملية لفترة زمنية تزيد عن الساعة، ثم تم ترك العينات فترة إضافية من أجل السماح بوصول عملية الامتزاز إلى حالة قريبة من الاتزان.

تم بعد ذلك تم فصل الفحم ضمن كل عينة عن الراشح، وأخذ العينات للتحليل بجهاز الامتصاص الذري، وذلك لتحديد التراكيز الجديدة للكروم والكادميوم لجميع العينات.

5. النتائج والمناقشة:

بعد الانتهاء من إجراء القياسات والاختبارات التي تحدد أهم خواص الفحم المنشط المصنوع من كوز الصنوبر والفحم المنشط التجاري المستخدم للمقارنة، أصبح بالإمكان النظر لنتائج الاختبارات وترتيبها وإجراء المقارنات المناسبة فيما بينها.

عند النظر لنتائج اختبار تحديد الكثافة، نجد بأن نتائج الكثافات كانت متقاربة نسبياً، ويبين الشكل (4) مقارنة بين نتائج الكثافة في العينات المدروسة.

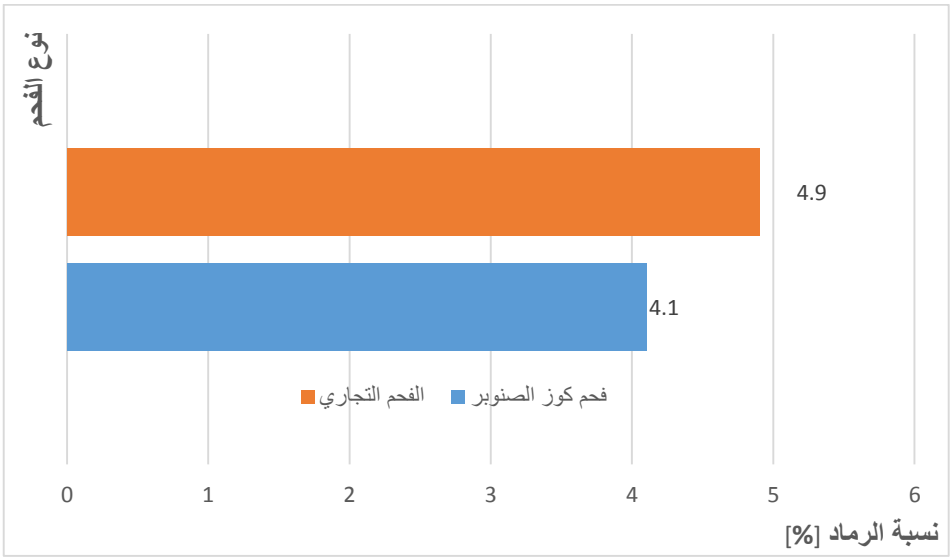


الشكل (4) يبين مقارنة بين كثافة فحم كوز الصنوبر وكثافة الفحم التجاري

يُلاحظ من الشكل السابق بأن كثافة فحم كوز الصنوبر المنشط كانت أصغر من كثافة الفحم التجاري المرجعي، حيث بلغت 595.25 kg/cm^3 بينما بلغت كثافة الفحم التجاري (المرجعي) 612.6 kg/cm^3 ، ويمكن أن يعود ذلك لعدة أسباب أهمها: طبيعة المادة الأولية المصنوع منها كل نوع من أنواع الفحم المدروس، فلكل مادة كثافة أولية يكون لها دور هام في تحديد الكثافة النهائية للفحم المنشط. وقد يعود السبب أيضاً لعملية الضغط أثناء تشكيل حبيبات الفحم، فكلما زاد الضغط ازدادت معه كثافة الفحم النهائية. وتلعب عملية تنشيط الفحم أيضاً دوراً هاماً في تحديد كثافة حبيبات الفحم، فكلما ازادت فعالية التنشيط انخفضت معها كثافة

حبيبات الفحم المنشط. وقد تحدد العوامل الثلاثة معاً مجتمعة تلك الكثافة مع تفاوت في تأثير كل عامل. من خلال نتائج قياس الكثافة لكلا النوعين من الفحم المنشط، يمكننا ملاحظة أن الكثافة المقاسة لكلا النوعين تعتبران ذات قيم جيدة، ومتوافقة مع نتائج امتزاز الفحم للملوثات المدروسة ومع نسبة الفراغات والمسامات الظاهرة من خلال الصور المجهرية.

أعطت نتائج اختبارات نسبة الرماد لعينات الفحم المختبرة نتائج متباينة نسبياً، وقد تم تبيان تلك النتائج في المخطط الشريطي المعروض ضمن الشكل (5).

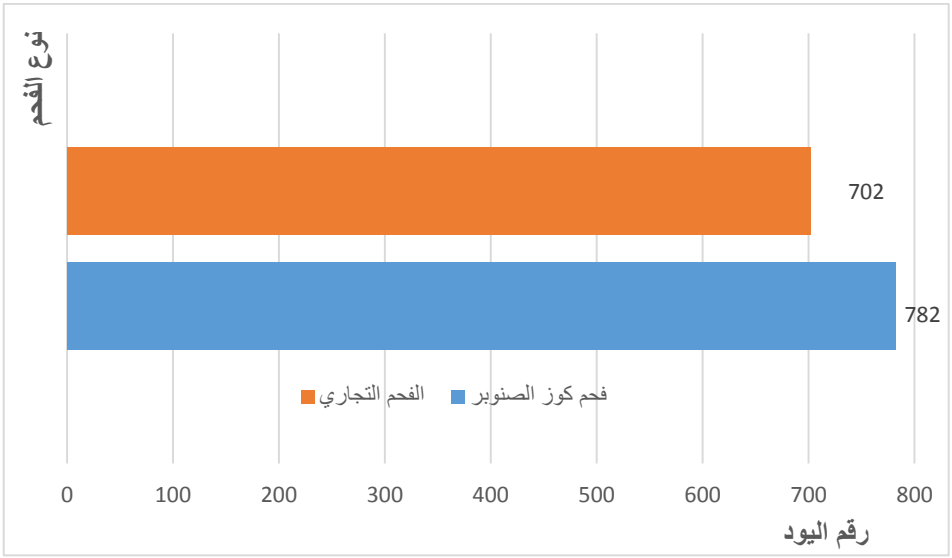


الشكل (5) مقارنة نسبة الرماد بين فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري

نلاحظ من الشكل السابق أن نسبة الرماد الناتجة عن عينات فحم كوز الصنوبر أصغر من نسبة الرماد الناتجة من عينات الفحم التجار فقد بلغت تلك النسبة في فحم كوز الصنوبر 4.1 % بينما بلغت في الفحم التجاري 4.9 %، ويعود سبب ارتفاع نسبة الرماد في نوع عن الآخر هو لوجود جزء من المواد غير العضوية المتبقية بعد الاحتراق الكامل للمادة الكربونية، والتي تتكون عادةً من أكاسيد ومعادن وشوائب معدنية مصدرها المادة الأولية أو المواد الكيميائية المستخدمة في عمليات التنشيط والغسيل. وإن ارتفاع نسبة الرماد قد يؤدي إلى تقليل المساحة

السطحية الفعالة، وانخفاض عدد المواقع النشطة المتاحة للامتزاز، إضافة إلى احتمال تداخل المكونات المعدنية مع آلية الامتزاز من خلال تغيير الشحنة السطحية أو إحداث انسداد جزئي للمسام. لذلك يُنظر إلى انخفاض نسبة الرماد كمؤشر إيجابي يدل على نقاوة أعلى وبنية مسامية أكثر كفاءة، ومن ثم أداء امتزازي أفضل.

من خلال مقارنة نتائج اختبار رقم اليود الذي جرى على فحم كوز الصنوبر المنشط وعلى الفحم التجاري المنشط، لوحظ وجود تفاوت في رقم اليود، وقد تم تبيان هذا التفاوت في الشكل (6) الذي يبين مقارنة رقم اليود لعينات فحم كوز الصنوبر المنشط مع عينات الفحم التجاري المرجعي.

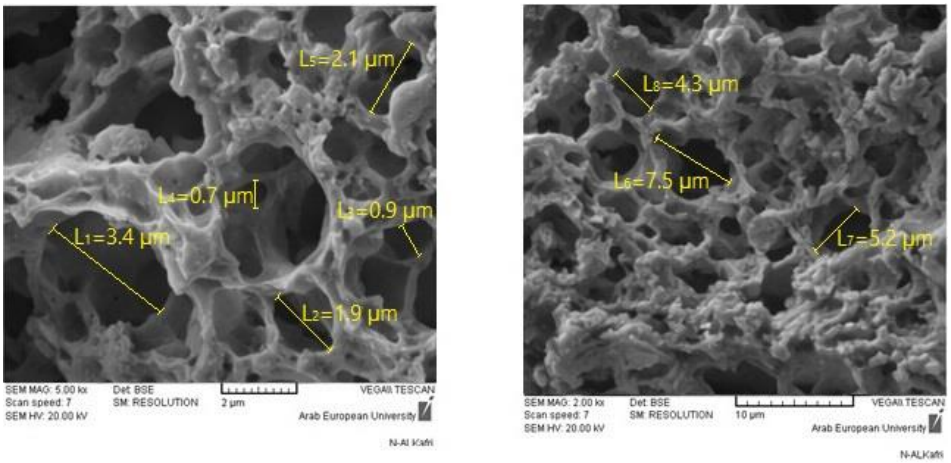


الشكل (6) مقارنة رقم اليود بين فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري

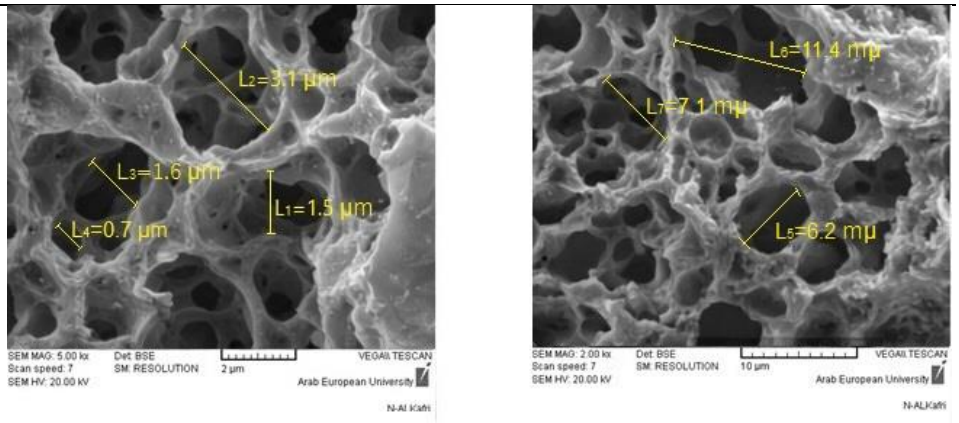
يُلاحظ من الشكل السابق أن الاختبارات بينت أن رقم اليود الخاص بفحم كوز الصنوبر المنشط تفوق على رقم اليود الخاص بالفحم التجاري المرجعي، فقد بلغ رقم اليود في فحم كوز الصنوبر المنشط 782 mg/g بينما بلغ هذا الرقم في الفحم التجار المعياري 702 mg/g .

إن زيادة رقم اليود الخاص بفحم كوز الصنوبر عنه في الفحم التجاري يدل على أن مساحة السطح الفعال للنوع الأول أكبر من النوع الثاني، هذا يعطي فحم كوز الصنوبر تفوقاً من ناحية قدرته على الامتزاز، لأن زيادة المساحة السطحية تعمل على زيادة قدرته على امتزاز أكبر قدر من الملوثات، وإن زيادة السطح النوعي الفعال تأتي من زيادة المسام والشقوق ضمن العينات، والتي تنتج عن فعالية عملية التنشيط وقدرتها على صنع تلك المسام والشقوق.

أظهر الفحص المجهري لعينات فحم كوز الصنوبر وعينات الفحم التجاري البنية الهيكلية لحبيبات الفحم، ويظهر الشكل (7) والشكل (8) صور مجهرية لحبيبات فحم كوز الصنوبر وحبيبات الفحم التجاري على الترتيب

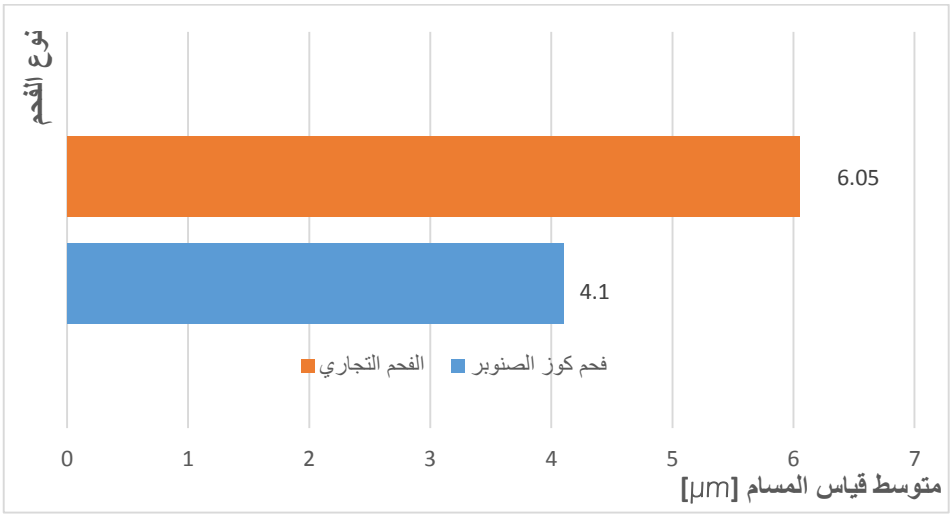


الشكل (7) البنية المجهرية لفحم كوز الصنوبر المنشط



الشكل (8) البنية المجهرية للفحم المنشط التجاري (المرجعي)

بالنظر للصور المجهرية لعينات الفحم المنشط المدروسة والمبينة في الشكل (7) لفحم كوز الصنوبر المنشط والشكل (8) للفحم التجاري المرجعي، نلاحظ تشابه في البنية الهيكلية لكلا العينتان، وهذا ما يفسر تقارب نتائج الخواص الأخرى، ويلاحظ أيضاً أن مجال أبعاد المسام في فحم كوز الصنوبر يتراوح ما بين 0.7 µm و 7.5 µm وكان المتوسط 4.1 µm ، بينما تراوحت الأبعاد في عينات الفحم التجاري ما بين 0.7 µm و 11.4 µm وكان المتوسط 6.05 µm ، أما من حيث كثافة المسام، فقد كان لعينات فحم كوز الصنوبر كثافة مسام أكبر من كثافة مسام الفحم التجاري، وهذا ما يفسر أن الكثافة الظاهرية لفحم كوز الصنوبر أقل من الكثافة الظاهرية للفحم المنشط التجاري، ويبين الشكل (9) مقارنة ما بين متوسط قياس المسام في النوعين المدروسين من الفحم المنشط.

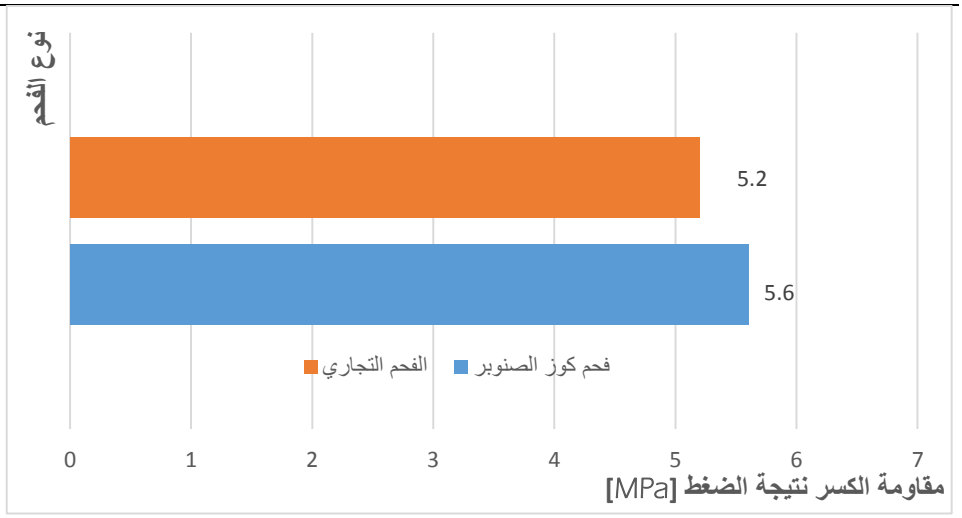


الشكل (9) مقارنة متوسط مقاس المسام بين فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري المرجعي

يُلاحظ من الشكل السابق أن متوسط مقاس المسام في الفحم التجاري أكبر من متوسط مقاس مسام فحم كوز الصنوبر، وعلى الرغم من ذلك فقد كانت الكثافة الظاهرية لفحم كوز الصنوبر أصغر، وما يفسر ذلك هو تفوق تأثير عامل كثافة المسام على تأثير عامل متوسط مقاس المسام، والذي أدى بدوه إلى انخفاض الكثافة الظاهرية لفحم كوز الصنوبر عنه في الفحم التجاري.

إن النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الصور المجهرية والكثافة الظاهرية تعكس مدى جودة الفحم المنشط الذي تم تصنيعه، وأكد ذلك نتائج اختبار اليود حيث امتز الفحم المدروس كمية جيدة من اليود وهذا ما يعطي مقياساً لمساحة السطح الفعال الكبيرة للفحم المنتج.

بالانتقال إلى نتائج اختبار الكسر نتيجة الضغط نجد بأنه يوجد تفاوت في قيم تحمل كل نوع من أنواع الفحم، وقد تم تبيان النتائج في الشكل (10).

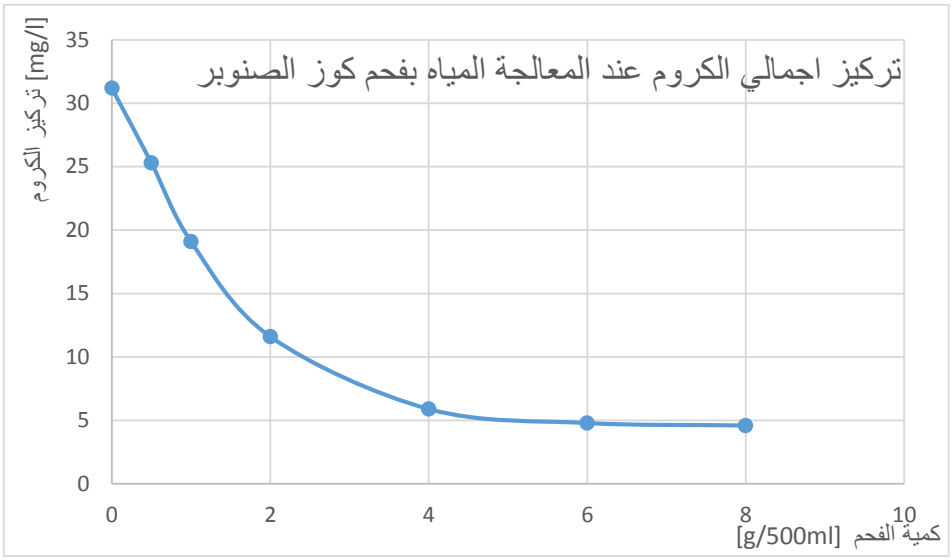


الشكل (10) مقارنة مقاومة الكسر نتيجة الضغط بين فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري

بالنظر للشكل السابق نجد بأن مقاومة الكسر لفحم كوز الصنوبر أكبر من مقاومة الكسر للفحم التجاري، حيث انهارت عينة فحم كوز الصنوبر عند قيمة قوة بلغت 5.6 MPa بينما كانت قيمة قوة مقاومة الانكسار لعينة الفحم التجاري 5.2 MPa .

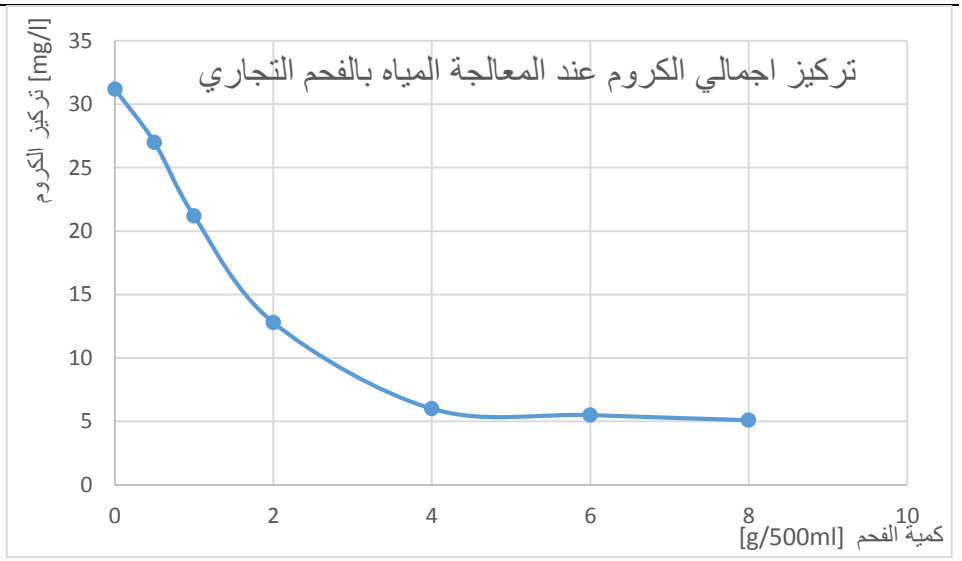
يمكن تفسير تفوق فحم كوز الصنوبر من حيث القوة الميكانيكية لعدة أسباب، أهمها: طبيعة المادة الأولية المستخدمة في تصنيع الفحم، بالإضافة لقوة الضغط المطبقة لتشكيل حبيبات الفحم، فكلما زادت تلك القوة كلما زاد تماسك تلك الحبيبات، وتلعب جودة المادة الرابطة (النشاء) ونسبتها دوراً في تحديد متانة الحبيبات، وإن تفوق فحم كوز الصنوبر من حيث المتانة هو نتيجة تفوقه من حيث العوامل التي تم ذكرها.

بعد أن تم معالجة المياه الملوثة الناتجة عن معامل دباغة الجلود باستخدام كل من فحم كوز الصنوبر والفحم التجاري وبكميات فحم مختلفة، تم رسم المنحنيات التي تبين تغير تراكيز الملوثات المدروسة مع تغير كمية الفحم المستخدم في المعالجة. ويبين الشكلان (11) و (12) رسم المنحنيات البيانية التي تبين تغير تركيز الكروم مع تغير كمية الفحم المستخدمة في معالجة المياه، وذلك عند استخدام كلا النوعين من الفحم المنشط، وهما فحم كوز الصنوبر المنشط والفحم التجاري المرجعي المنشط.



الشكل (11) تغير تركيز اجمالي الكروم في العينات مع تغيير كمية فحم كوز الصنوبر المنشط المستخدم للمعالجة

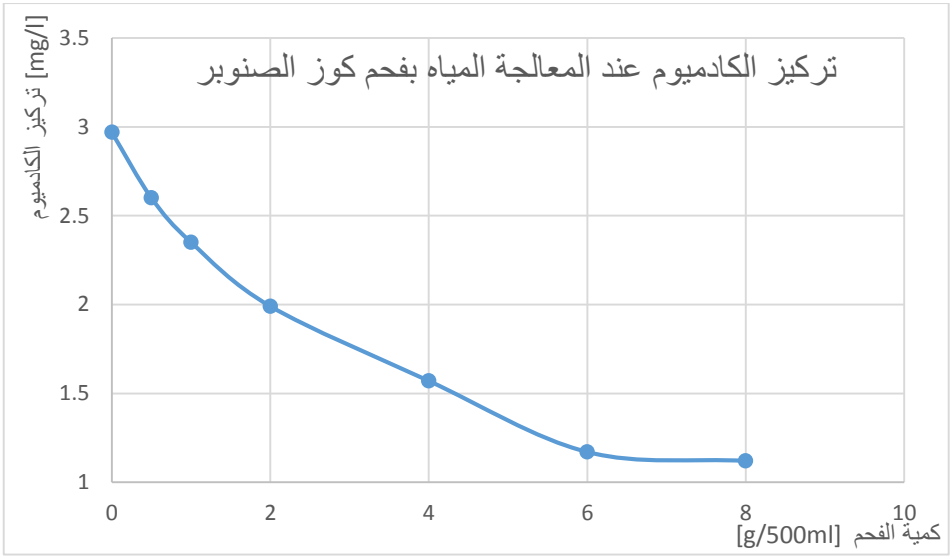
يُلاحظ من خلال الشكل (11) أن التركيز الأولي لإجمالي الكروم الموجود في مياه صرف معامل دباغة الجلود قبل المعالجة كان 31.2 mg/l ، وبعد البدء بالمعالجة باستخدام فحم كوز الصنوبر المنشط بدأت تلك التراكيز بالانخفاض نتيجة امتزاز الفحم المنشط لتلك الملوثات، حيث أصبح تركيز الكروم عند استخدام 0.5 g/500ml من الفحم المنشط 25.3 mg/l ، واستمرت تلك التراكيز بالانخفاض حتى وصلت 19.1 mg/l عند كمية فحم تبلغ 1 g/500ml ، وواصل تركيز الكروم انخفاضه إلى تراكيز 11.6 mg/l و 5.9 mg/l و 4.8 mg/l و 4.6 mg/l عند كميات فحم تم استخدامها في المعالجة بلغت 2 g/500ml و 4 g/500ml و 6 g/500ml و 8 g/500ml على التوالي، حيث بدأ التركيز بالاستقرار تقريباً عند كمية فحم 6 g/500ml حيث لم يعد لزيادة كمية الفحم تأثير كبير على انخفاض تركيز الكروم وبالتالي لم يعد لعملية زيادة كمية الفحم جدوى اقتصادية، وبالتالي يمكن اعتماد كمية 6 g/500ml من فحم كوز الصنوبر كأفضل كمية في امتزاز الكروم من مياه التصريف لمعامل دباغة الجلود.



الشكل (12) تغير تركيز اجمالي الكروم في العينات مع تغيير كمية الفحم التجاري المنشط المستخدم للمعالجة

يتضح من خلال الشكل (12) أن التركيز الأولي لإجمالي الكروم الموجود في المياه المدروسة قبل عملية المعالجة كان 31.2 mg/l ، وبعد البدء بالمعالجة باستخدام الفحم المنشط التجاري بدأت التراكيز بالانخفاض نتيجة امتزاز الفحم المنشط لتلك الملوثات، حيث أصبح تركيز الكروم عند استخدام 0.5 g/500ml من الفحم المنشط 27 mg/l ، واستمرت تراكيز الكروم بالانخفاض مع زيادة كمية الفحم المستخدمة في المعالجة، فبلغت التراكيز 21.2 mg/l و 12.8 mg/l و 6.4 mg/l و 5.5 mg/l و 5.1 mg/l عند كميات فحم منشط تم استخدامها في المعالجة بلغت 1 g/500ml و 2 g/500ml و 4 g/500ml و 6 g/500ml و 8 g/500ml على الترتيب، وبدأ التركيز بالاستقرار تقريباً عند كمية فحم 6 g/500ml حيث لم يعد لزيادة كمية الفحم تأثير كبير على انخفاض تركيز الكروم، أي يمكن اعتماد كمية 6 g/500ml كأفضل كمية فحم تجاري في امتزاز الكروم من مياه التصريف لمعامل دباغة الجلود.

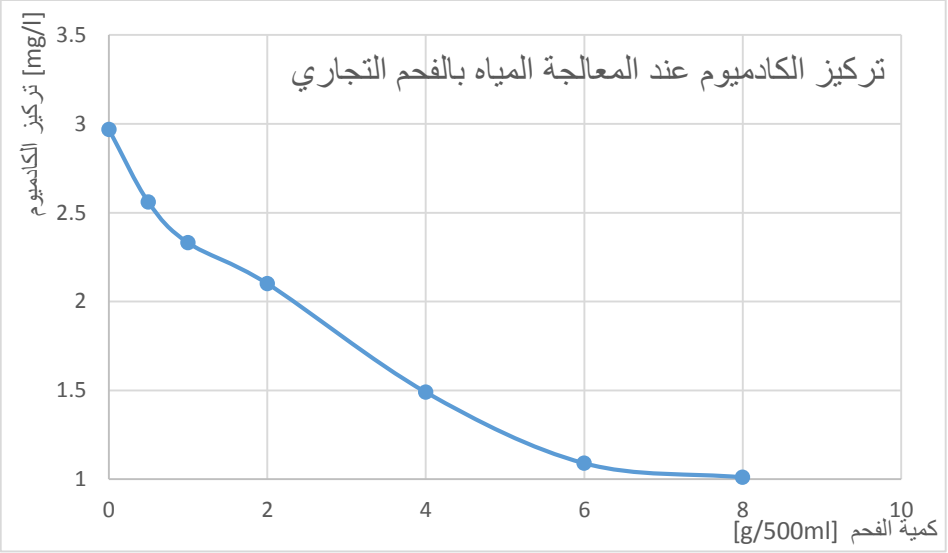
يبين الشكلان (13) و (14) رسم المنحنيات البيانية التي تبين تغير تركيز الكادميوم مع تغير كمية الفحم المستخدمة في معالجة المياه، وذلك عند استخدام كلا النوعين من الفحم المنشط، وهما فحم كوز الصنوبر المنشط والفحم التجاري المرجعي المنشط.



الشكل (13) تغير تركيز الكادميوم في العينات مع تغيير كمية فحم كوز الصنوبر المنشط المستخدم للمعالجة

يُبين الشكل (13) أن التركيز الأولي للكادميوم الموجود في مياه صرف معامل الدباغة قبل المعالجة كان 2.97 mg/l ، وبعد البدء بالمعالجة باستخدام فحم كوز الصنوبر المنشط بدأت تلك التراكيز بالانخفاض نتيجة امتزاز الفحم المنشط لتلك الملوثات، فأصبح تركيز الكادميوم عند استخدام 0.5 g/500ml من الفحم المنشط 2.6 mg/l ، واستمرت تلك التراكيز بالانخفاض حتى وصلت 2.35 mg/l عند كمية فحم كوز صنوبر منشط تبلغ 1 g/500ml ، وواصل تركيز الكادميوم انخفاضه إلى تراكيز 1.99 mg/l و 1.57 mg/l و 1.17 mg/l و 1.12 mg/l عند كميات فحم تم استخدامها في المعالجة بلغت 2 g/500ml و 4 g/500ml و 6 g/500ml و 8 g/500ml على التوالي، حيث بدأ التركيز بالاستقرار تقريباً عند كمية فحم 6 g/500ml حيث لم يعد لزيادة كمية الفحم تأثير كبير على انخفاض تركيز الكادميوم

وبالتالي لم يعد لعملية زيادة كمية الفحم جدوى اقتصادية، وبالتالي يمكن اعتماد كمية 6 g/500ml من فحم كوز الصنوبر كأفضل كمية في امتزاز الكادميوم من مياه التصريف المدروسة.



الشكل (14) تغير تركيز الكادميوم في العينات مع تغيير كمية الفحم التجاري المنشط المستخدم للمعالجة

يُلاحظ من خلال الشكل (14) أن التركيز الأولي للكادميوم الموجود في المياه المدروسة قبل عملية المعالجة كان 2.97 mg/l ، وبعد البدء بالمعالجة باستخدام الفحم المنشط التجاري بدأت التراكيز بالانخفاض نتيجة امتزاز الفحم المنشط لتلك الملوثات، حيث أصبح تركيز الكادميوم عند استخدام 0.5 g/500ml من الفحم المنشط 2.56 mg/l ، واستمرت تراكيز الكادميوم بالانخفاض مع زيادة كمية الفحم المستخدمة في المعالجة، فبلغت تراكيز الكادميوم 2.33 mg/l و 2.1 mg/l و 1.49 mg/l و 1.09 mg/l و 1.01 mg/l عند كميات فحم منشط تم استخدامها في المعالجة بلغت 1 g/500ml و 2 g/500ml و 4 g/500ml و 6 g/500ml و 8 g/500ml على الترتيب، وبدأ التركيز بالاستقرار تقريباً عند كمية فحم 6 g/500ml حيث لم يعد لزيادة كمية الفحم تأثير كبير على انخفاض تركيز الكادميوم، أي يمكن

اعتماد كمية 6 g/500ml كأفضل كمية فحم تجاري في امتزاز الكادميوم من مياه التصريف لمعامل دباغة الجلود.

من خلال الاطلاع على نتائج معالجة مياه الصرف الناتجة عن معامل دباغة الجلود بغرض إزالة الكروم والكادميوم منها باستخدام كلاً من فحم كوز الصنوبر المنشط والفحم التجاري المنشط، يمكننا القول أن كلا النوعين من الفحم المنشط المدروس قد أعطيا قدرة جيدة على إزالة هاذان الملوثان بنسب إزالة مختلفة وفقاً لكمية الفحم المستخدمة في المعالجة، وتبين أيضاً أن أفضل كمية فحم مستخدمة لهذا الغرض بلغت 6 g/500ml وذلك في إزالة كلا النوعين من الملوثات.

6. الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال الدراسة التي تمت أصبح من الممكن صياغة بعض الاستنتاجات على النحو الآتي:

1. أكدت الدراسة نجاح تصنيع فحم منشط من كوز الصنوبر الذي يعتبر أحد المخلفات الزراعية المهملة.
2. بينت نتائج تحديد الكثافة أن فحم كوز الصنوبر المنشط يمتلك كثافة أقل مما يمتلكه الفحم التجاري بنسبة % 2.83 وهذا يعطيه أفضية من حيث امتلاكه على فراغات ومسام اكثر، بالإضافة لخفة الوزن أثناء النقل.
3. كانت نسبة الرماد في فحم كوز الصنوبر المنشط أقل من نسبته في الفم المنشط التجاري بنسبة % 16.3 وهذا يعطيه أفضلية من هذه الناحية.
4. تفوق رقم اليود لفحم كوز الصنوبر المنشط على رقم اليود للفحم التجاري بنسبة 11.3% وهذا يدل على أن مساحة السطح الفعال لفحم كوز الصنوبر أكبر من مساحة السطح الفعال للفحم المنشط التجاري، وبالتالي مساحة امتزاز أكبر.

5. أظهرت صور المجهر الالكتروني وجود تشابه في البنية الهيكلية بين فحم كوز الصنوبر المنشط والفحم التجاري، وهذا ما يفسر وجود تقارب في قيم خصائص كل منهما، كما بينت الصور وجود فارق في متوسط مقاس المسام بين النوعين، حيث كان متوسط مقاس المسام لفحم كوز الصنوبر أقل من متوسط مقاس المسام للفحم التجاري بنسبة % 32.23 مع وجود تفوق كبير وواضح في كثافة المسام لصالح فحم كوز الصنوبر المنشط.
6. بينت النتائج أن فحم كوز الصنوبر المنشط قادر على إزالة كل من الكروم والكادميوم من مياه صرف معامل دباغة الجلود بنسب إزلة مختلفة، حيث بلغت نسبة إزالة الكروم 84.6 % ونسبة إزلة الكادميوم % 60.6 ، وكانت هذه النتائج قريبة من نسب الازالة عند استخدام الفحم المنشط التجاري حيث بلغت نسبة إزالة الكروم % 82.3 ونسبة إزلة الكادميوم % 63.3 .
7. تفوق فحم كوز الصنوبر المنشط على الفحم التجاري في إزالة الكروم على خلاف عملية إزالة الكادميوم فقد تفوق الفحم التجاري على فحم كوز الصنوبر المنشط.

التوصيات:

من خلال ما سبق يمكن أن يوصى بما يلي:

1- استخدام فحم كوز الصنوبر المنشط في تطبيقات إزالة الملوثات من مياه المنصرفات الصناعية.

2- دراسة فعالية فحم كوز الصنوبر في إزالة ملوثات مياه الشرب في محطات معالجة المياه.

3- دراسة إمكانية تصنيع فحم منشط من أنواع أخرى من المخلفات الزراعية لوجود كميات كبيرة، بالإضافة لدعم مفهوم الاستدامة.

4- التشجيع على اتباع سياسات إعادة التدوير لإنتاج مواد مفيدة من مواد يتم اعتبارها كمخلفات، وتوفير الدعم المادي للباحثين الشباب لتشجيعهم على البحث في هذا المجال والعمل على توفير جميع مستلزمات الأبحاث العلمية اللازمة كأجهزة قياس ومعدات اخرى.

7. المراجع **References**

1. Qarmo A and Esteifi K., 2016- **Determination of Mechanical and Thermal Characteristics of some Waste Materials in Order to Be Used for Thermal Insulation Purposes.***Research Journal of Aleppo University, Engineering Science Series (2), 2016.129.*
2. Kadirvelu K et al. 2003- **Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions.** *Journal of Bioresource Technology , Volume 87, Issue 1, March 2003, Pages 129-132.*
3. Debi, P et al. 2015- **Preparation of activated carbon from green coconut shell and its characterization**. *Journal Chemical Engineering Process Technology, 6.5 ,1000248.*
4. Abu Al-Rub F et al. 2016- **Removal of 4-Chlorophenol from Contaminated Water Using Activated Carbon from Dried Date Pits: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Analyses**, *Journal of Materials2016, 9(4), 251.*
5. **Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon**. *ASTM D2854-09(2025).* https://store.astm.org/d2854-09r25.html.
6. **Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.** *ASTM D2866-11-202. https://store.astm.org/d286611r25.html.*
7. **Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon**. *ASTM D4607-14(2021).*
8. **Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carriers**. *ASTM D4179-22. https://store.astm.org/d4179-22.html*

دراسة الشروط المثلى لاستخدام الكيتوزان في عملية الترويق مقارنة بالطريقة التقليدية وتأثير ذلك على جودة عصير التفاح خلال التخزين

محمد علي[1] رمضان عطرة [2] نسرين البيطار [3]

الملخص:

بحثت هذه الدراسة في تقييم تأثير الكيتوزان ومواد الترويق التقليدية (البنتونيت والجيلاتين والسيليكا) في الصفات الفيزيائية والكيميائية لعصير التفاح خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر عند درجتي حرارة C°4 و C°25 . وتم تحديد الشروط المثلى لاستخدام الكيتوزان في ترويق العصير باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) وهي: تركيز الكيتوزان 186.97 mg/100ml ودرجة حرارة الترويق C°40 وزمن الترويق 150 min ، وتم تقييم التغيرات في خصائص الجودة مثل العكارة، رقم الحموضة، الحموضة القابلة للمعايرة، اللون، محتوى المواد الصلبة المنحلة ومحتوى الفينولات الكلية. أظهرت النتائج أنه يمكن ترويق عصير التفاح باستخدام الكيتوزان وحده مقارنة بمواد الترويق التقليدية التي تستخدم مجتمعة لإنتاج عصير مروق، كما تبين أن العصير المروق بالكيتوزان أبدى استقراراً أعلى خلال التخزين مقارنة بمواد الترويق التقليدية مع تباطؤ واضح في معدلات التغير في الخصائص المدروسة، تشير هذه النتائج إلى أن الكيتوزان يعد مادة ترويق فعالة وقابلة للتطبيق الصناعي ويمكن أن يشكل بديلاً واعداً للمواد التقليدية في تحسين جودة واستقرار عصير التفاح أثناء التخزين.

الكلمات المفتاحية: كيتوزان، بنتونيت، جيلاتين، سيليكا، منهجية سطح الاستجابة، جودة عصير التفاح.

Studying of the Optimal Conditions for Using Chitosan in the Clarification Compared to the Conventional Fining Agents and its Effect in Apple Juice Quality during Storage

Mohamad Ali[(1)] Ramadan Atra[(2)] Nisreen Al-Bitar[(3)]

Abstract

This study aimed to evaluate the effects of chitosan and conventional fining agents (bentonite, gelatin, and silica) in the physicochemical quality attributes of apple juice during storage for three months at 4 °C and 25 °C. The optimal clarification conditions for chitosan were determined using Response Surface Methodology (RSM), yielding a chitosan concentration of 186.97 mg/100 mL, a clarification temperature of 40 °C, and a clarification time of 150 min. Changes in key quality parameters, including turbidity, pH, titratable acidity, color, total soluble solids, and total phenolic content, were monitored throughout storage. The results demonstrated that apple juice could be effectively clarified using chitosan alone, in contrast to conventional fining agents, which are typically applied in combination to achieve satisfactory clarification. Moreover, chitosan-treated juice exhibited significantly higher stability during storage, characterized by a pronounced reduction in the rates of change of the investigated quality parameters compared to juices clarified with conventional agents. These findings indicate that chitosan is an efficient and industrially applicable fining agent and represents a promising alternative to traditional fining materials for enhancing the quality and storage stability of apple juice.

Keywords: Chitosan, Bentonite, Gelatin, Kieselsol, Response surface methodology, Apple juice quality.

1. المقدمة:

يُعد عصير التفاح (*Malus domestica.*) من أكثر عصائر الفاكهة استهلاكاً على مستوى العالم نظراً لخصائصه الحسية الجيدة كطعمه اللذيذ ولونه الجميل فقد سماه البعض بالسائل الذهبي، بالإضافة لفوائده الصحية حيث ارتبط استهلاكه بشكل منتظم بآثار إيجابية على صحة القلب والأوعية الدموية وتقليل الإجهاد التأكسدي بفضل محتواه الغني من متعددة الفينولات ومضادات الأكسدة [1,2]، إن عكارة عصير التفاح هي أحد أهم المشكلات التي تواجه المصنعين حيث تظهر العكارة خلال عمليات التصنيع وقد تظهر خلال التخزين مما يؤثر في جودة العصير.

ويعرف عصير التفاح العكر على أنه معلق غروي يحتوي على البكتين والبروتين ومتعددة الفينولات وبقايا الخلايا [3] مما يؤثر على لونه وطعمه، ولتلبية أذواق المستهلكين ومعايير الغذاء الدولية يخضع عصير التفاح لمرحلة مهمة أثناء تصنيعه ألا وهي مرحلة الترويق، وتهدف عمليات الترويق إلى إزالة الجزيئات المعلقة وتعزيز ثبات اللون وتحسين الخصائص الحسية مع الحفاظ على القيمة الغذائية للعصير، وتشمل الترشيح الميكانيكي، الترسيب، الطرد المركزي، مصحوبة غالباً بمعالجات أنزيمية [4] أو كيميائية [5] أو فيزيائية [6] ، وتتم عملية الترويق من خلال الاستخدام المشترك لما يسمى بعوامل الترويق والتي تعتبر ممارسة صناعية شائعة عند إنتاج العصائر، ويمكن أن تكون هذه العوامل من أصل معدني (مثل البنتونيت) أو من أصل بروتيني (مثل الكازئين، الجيلاتين) أو مواد صناعية (مثل البوليمرات، بولي فينيل بيروليدون) [7].

تجرى عملية الترويق لإزالة الجسيمات الغروية المسببة للعكارة وذلك للحصول على عصائر صافية تماماً،ولتسهيل إنتاج مركزات عصير الفاكهة، يكون لون عصير التفاح العكر ناتج عن جسيمات غروية ذات غلاف خارجي سالب الشحنة يتكون من بكتين منزوع الميتيل

جزئياً ونواة بروتينية موجبة الشحنة، وتستخدم مستحضرات البكتيناز عادة لتفكيك طبقة البكتين جزئياً كاشفةً النواة موجبة الشحنة مما يؤدي إلى التكتل المتبادل للجسيمات الغروية التي يمكن إزالتها بسهولة من خلال عمليات الترشيح [8].

تمثل المعالجات المسبقة باستخدام عوامل الترويق مثل الجيلاتين ومحلول السيليكا والبنتونيت ممارسة صناعية شائعة لتسهيل تكتل الغرويات المسببة للعكارة [3]، حيث يعمل الجيلاتين كعامل مساعد في تكتل الجسيمات الغروية المشحونة سلباً، كما يمكنه ربط المركبات الفينولية من خلال التفاعلات الكارهة للماء والروابط الهيدروجينية [9,10] نظراً لشحنته الموجبة عند درجة الحموضة المنخفضة لعصير التفاح، ويستخدم محلول السيليكا المشحون سلباً مع الجيلاتين للمساعدة في ترسيبه كي لا يحدث زيادة في الترويق [11]، ويستخدم البنتونيت لمنع تكوين عكارة ثانوية ذات طبيعة بروتينية حيث أن سطحه المشحون سلباً فعال للغاية في امتصاص البروتينات [12].

الكيتوزان poly-β-(1,4)-d-glucosamine- هو منتج منزوع الأسيتيل من chitin - poly-β-(1,4)-N-acetyl-d-glucosamine وهو أحد أكثر السكريات الطبيعية وفرة يوجد في تركيب أصداف القشريات وجدران الخلايا الفطرية [13] وله وزن جزيئي مرتفع يستخدم في الصناعات الغذائية نظراً لخصائصه المضادة للبكتيريا والفطريات [14]، كما يستخدم كعامل ترويق في صناعة العصائر، حيث تم استخدام الكيتوزان لترويق عصير التفاح بتركيز 0.7 g\L ودرجة حرارة 40°C قد وصل إلى أقصى درجات الترويق [15]، كما تبين أن إضافة الكيتوزان بتركيز (0.1 – 0.5) g/L إلى عصير التفاح زادت من نفاذيته إلى 91% وبالتالي انخفضت عكارته وتحسن لونه وبقيت مستويات الحموض والسكريات في عصير التفاح دون تغيير بعد إضافة الكيتوزان [16]، ووجد أن الترويق باستخدام الكيتوزان قد خفض بشكل كبير من عكارة عصير التفاح حيث أصبحت

امتصاصية العصير عند 660 nm تقريباً 0.14 مقارنة بعصير التفاح الخام التي بلغت حوالي 0.31 [17].

يعد تركيز الكيتوزان متغيراً مهماً يؤثر على قيمة العكارة للعصير المروق [27]، كما وجد أن لون عصير التفاح يتأثر بشكل كبير بثلاثة عوامل وهي: درجة الحرارة، تركيز الكيتوزان ومصدر الكيتوزان [28]، ويكون الكيتوزان قادراً على تخثير المكونات الأنيونية مثل البكتين والبروتين ثم يتم فصل الجزيئات المعلقة في العصير وبالتالي تقل عكارته، ويرتبط هذا السلوك بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتوزان المتعلقة بوجود مجموعات الأمين[15].

وتمت دراسة تأثير الترويق باستخدام الجيلاتين والبنتونيت ومحلول السيليكا والكيتوزان القابل للذوبان في الماء في المركبات الفينولية ونشاط مضادات الأكسدة ولون عصير التفاح وقد أظهرت النتائج أن استخدام الكيتوزان والجيلاتين قلل من تركيز البروسيانيدينات البوليمرية بنسبة 46-63% في عصير التفاح بينما لم يلاحظ أي تأثير يذكر لعوامل الترويق المختارة على القدرة المضادة للأكسدة [5]، ولوحظ انخفاضاً في إجمالي الفينولات (28%) عند استخدام الجيلاتين والبنتونيت معاً في ترويق عصير التفاح[18].

2. هدف البحث:

يهدف البحث إلى:

- تحديد الشروط المثلى لترويق عصير التفاح باستخدام الكيتوزان.
- مقارنة استخدام الجيلاتين والبنتونيت والسيليكا كعوامل ترويق تقليدية مع الكيتوزان وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعصير التفاح خلال التخزين.

3. مواد وطرق البحث Materials and methods:

المواد Material:

1. عصير التفاح: تم شراء التفاح من صنف جولدن (Golden DeliCious variety) في مرحلة النضج المناسبة من قرية برشين في محافظة حمص في شهر أيلول من العام 2025 وتم فحص التفاح للتأكد من سلامته، غُسلت الثمار السليمة وتم تقطيعها وإزالة البذور منها، ثم تم استخراج العصير بواسطة عصارة الفاكهة (RIMEX, SPAIN) بعدها تم تصفية العصير باستخدام مصافي قماشية، ثم استخدام الطرد المركزي 4000 rpm لمدة 5 دقائق.

2. تحضير مواد الترويق:

تزداد فعالية عوامل الترويق بزيادة قدرتها على احتباس الماء أو الانتفاخ [19]، وتم تحضير مواد الترويق وفق [20] مع بعض التعديل على الشكل الآتي:

تحضير محلول الجيلاتين: تم إذابة 2 g من الجيلاتين (ErbiGel, Erbslöh, Geisenheim, Ger many) في 100 ml من الماء المقطر الساخن (70-80°C) وتم تحضير محلول الجيلاتين قبل 5 ساعات من استخدامه في الترويق.

تحضير محلول السيليكا (Kieselgel): تم خلط 15 g من هلام السيليكا (Klar-Sol 30, Erbslöh, Geisenheim, Ger many) مع 100 ml من الماء المقطر، ثم استخدام الطرد المركزي 4000 rpm لمدة 5 دقائق، استخدم السيليكا الرطب (kieselsol) في الترويق.

تحضير محلول البنتونيت (Bentonite): تم خلط 10 g من مسحوق البنتونيت (Bentonite UF, Erbslöh, Geisenheim, Germany) مع 100 ml من الماء

المقطر وترك المزيج في درجة حرارة الغرفة لمدة 6 ساعات، ثم تم استخدام الطرد المركزي 4000 rpm لمدة 5 دقائق، استخدم البنتونيت الرطب في الترويق.

3. ترويق العصير باستخدام البنتونيت والجيلاتين والسيليكا:

تم استخدام مواد الترويق وفق [21] مع بعض التعديل، حيث تمت عملية الترويق بإضافة البنتونيت الرطب بتركيز (10% w/v, 0.715 g/L) إلى عصير التفاح وتركه عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين، بعدها تمت عملية إضافة محلول الجيلاتين بتركيز (2% w/v, 7.5 ml/L)، وإضافة محلول السيليكا الرطب بتركيز (15% w/v, 2.6 ml/L) إلى العصير المعالج بالبنتونيت وخلط المزيج باستخدام محرك مغناطيسي (VELP, ITALY) لمدة 5 دقائق، ترك العصير لمدة 30 دقيقة لحين اكتمال عملية الترويق، ثم استخدم الطرد المركزي 4000 rpm لمدة 5 دقائق لترسيب الندف المتشكلة وإزالة مواد الترويق، تم فصل العصير الرائق وتعبئته في عبوات زجاجية محكمة الاغلاق سعة 100ml وبسترتها(85- 90 °C لمدة 1 دقيقة) في حمام مائي ثم التبريد السريع إلى درجة حرارة الغرفة والحفظ في الدرجة 4°C و25°C.

4. ترويق العصير باستخدام الكيتوزان:

لترويق عصير التفاح بالكيتوزان (Carboxymethyl chitosan, CAS No. 83512-85-0,Qingdao Reach International Inc. Company ,China) تم إجراء تصميم مركزي مركب (CCD) بثلاثة متغيرات تشمل تركيز الكيتوزان (X1) ودرجة حرارة الترويق (X2) وزمن الترويق (X3) عند ثلاث مستويات واعتبرت كمتغيرات مستقلة وكانت متغيرات الدراسة هي: تركيز الكيتوزان (mg/100ml من عصير تفاح)، درجة حرارة الترويق (C°)، وزمن الترويق (دقيقة) المستخلصة من منهجية سطح الاستجابة

Response Surface Methodology (RSM) وتم اختيار مجال تركيز الكيتوزان المستخدم في RSM وفق [26] مع بعض التعديل وهي: تركيز الكيتوزان 250 – 10) mg/100ml) ودرجة حرارة الترويق (°C 40-20) وزمن الترويق (min 150-30)، وكانت دالة الاستجابة (Y) المقاسة هي عكارة عصير التفاح قبل الطرد المركزي، يبين الجدول (1) التصميم المركزي المركب لتجارب ترويق عصير التفاح بالكيتوزان.

الجدول (1) التصميم المركزي المركب لتجارب ترويق عصير التفاح بالكيتوزان

Turbidity (NTU) Y	Time (min) X_3	Temperature (C°) X_2	Chitosan (mg/100ml) X_1	Pt x	No.
11.21	90	30	130	0	1
16.89	90	20	130	-1	2
17.09	30	40	250	1	3
13.03	150	20	250	1	4
285	150	20	10	1	5
12.27	90	30	130	0	6
13.48	90	30	130	0	7
12.45	90	30	250	-1	8
13.05	90	30	130	0	9
18.60	30	20	250	1	10
12.87	90	30	130	0	11
270	150	40	10	1	12
13.72	90	40	130	-1	13
11.59	150	40	250	1	14
300	30	20	10	1	15
22.70	30	30	130	-1	16

17	-1	130	30	150	13.37
18	-1	10	30	90	290
19	1	10	40	30	295
20	0	130	30	90	12.98

يمثل x المستوى المشفر للمتغيرات، ويمثل X المستوى الفعلي للمتغيرات.

طرق البحث Methods of Analysis:

تقدير المادة الصلبة المنحلة (TSS): باستخدام جهاز الريفراكتومتر (Kruss, DR301-95,Germany) عند درجة حرارة 20°C وتم التعبير عن النتائج كنسبة مئوية وزنية Brix% وفق [22].

تقدير رقم الحموضة pH: باستخدام جهاز pH-meter من نموذج (Sartorius PB-11) بدرجة حرارة 20°C وفق [23].

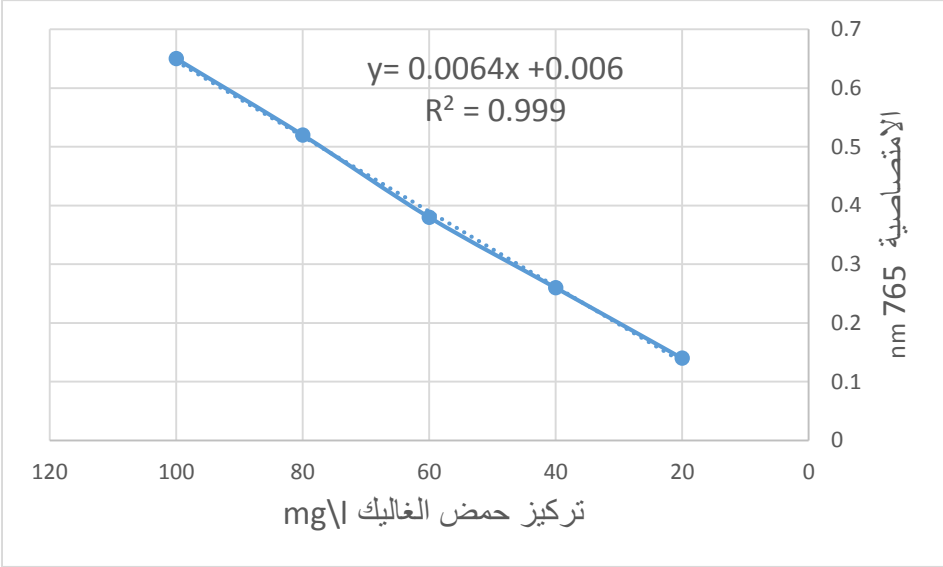
تقدير الحموضة الكلية القابلة للمعايرة: بالمعايرة بمحلول NaOH 0.1N للوصول لقيمة pH:8.1 وقدرت على أساس حمض الماليك، وفق [23].

تقدير اللون: تم تقدير تحسن لون عصير التفاح بقياس النفاذية (Transmittance) عند طول موجة 440nm باستخدام جهاز UV–SPECTROPHOTOMETER نموذج (UV-1800,SHIMADZU,Jaban) فكلما كانت قيمة النفاذية أعلى كان لون العصير أفضل وأكثر شفافية وأقل امتصاصية للضوء، وفق [24].

تقدير العكارة: باستخدام جهاز Turbidimeter نموذج 2100P (HASH, U.S.A)

تقدير الفينولات الكلية: باستخدام طريقة Folin-Ciocalteu وفق [25] مع بعض التعديل، حيث خلط 0.5 ml من العصير المخفف بمقدار 100-10 ضعف مع 2.5 ml من كاشف

فولين المخفف بمقدار 10 أضعاف، وحُضن لمدة دقيقة واحدة، قبل إضافة 2 ml من Na_2CO_3 7.5% وترك الخليط لمدة 30 دقيقة، بعدها حددت قيمة الامتصاصية مقارنةً بالعينة الخام المحضرة عند طول موجة 765 nm (باستخدام جهاز UV– spectrophotometer نموذج (UV-1800,SHIMADZU,Jaban) بالمقارنة مع المنحني العياري لحمض الغاليك النقي، ويمثل الشكل (1) المنحني العياري لحمض الغاليك:



الشكل (1) المنحني العياري لحمض الغاليك

وتم التعبير عن النتائج النهائية كمكافئ لحمض الغاليك (GAE) لكل 1 ليتر من العصير وفق المعادلة التالية:

$$\text{TPC (mg GA \ L)} = \frac{A - b}{a} \times D$$

حيث: TPC: كمية المركبات الفينولية (mg GA \ L).

A: امتصاصية العينة عند nm765.

b: الجزء المقطع من المنحني العياري (0.006).

a: ميل المنحني العياري (0.0064).

D: معامل التخفيف.

الاختبارات الميكروبيولوجية:

تم تحضير وسط التمديد وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 6887) [33] وذلك بمزج ماء البيبتون مع ملح الطعام بنسبة 1 g بيبتون و 8.5 g ملح طعام ثم إكمال الحجم بالماء المقطر حتى 1000 ml وضبطت درجة الحموضة pH:7 وعقم الوسط بدرجة حرارة C°121 لمدة 20 دقيقة، بعدها حضرت سلسلة التمديدات بأخذ 10 ml من عصير التفاح وإضافته إلى 90 ml من وسط التمديد المحضر لنحصل بذلك على التمديد الأول 10^{-1} ثم بقية التمديدات، واتبعت طريقة الزرع على بيئة غذائية صلبة بالنسبة للتعداد العام للبكتريا وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 4833) [34] باستخدام وسط Nutrient Agar، وكذلك بالنسبة للخمائر والفطور وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 7954) [35] باستخدام وسط Potato Dextrose Agar (PDA)، وبعد انتهاء فترة التحضين عدت المستعمرات في الأطباق المحضنة وحسب التعداد العام في العينات وفق المعادلة التالية:

$$N = \frac{\sum c}{(M1 + 0.1M2)d}$$

حيث:

N: تعداد الأحياء الدقيقة في 1 ml من العينة مقدرة ب CFU/ml.

c: مجموع المستعمرات الموجودة في كل الأطباق المعتمدة.

M_1: عدد الأطباق المعتمدة للتمديد الأول.

M_2: عدد الأطباق المعتمدة للتمديد الثاني.

d: عامل التمديد المعتمد الأول 10^{-1}.

التقييم الحسـي: أجريت التقييمات الحسـية للعينات وفق [36] مع بعض التعديل، من قبل لجنة مؤلفة من 5 أشـــخاص وتم تقييم اللون والطعم والرائحة والقبول العام للعينات على مقياس من 9 نقاط (1: غير مقبول ، 4: مقبول، 7: جيد جداً، 9: ممتاز).

التحليل الاحصائي: أجري تحليل التباين (ANOVA) واختبار Tukey باستخدام برنامج Minitab 22 عند قيمة ($p<0.05$) حيث تم استخدام ثلاث مكررات لكل عينة.

4. النتائج والمناقشة:

تم تخزين عصير التفاح المروق باستخدام الكيتوزان (AJ_C) و عصير التفاح المروق باستخدام الجيلاتين والبنتونيت والسيليكا (AJ_T) عند درجتي حرارة 4°C و 25°C لمدة 3 أشهر، وتم دراسة التغيرات في خصائص الجودة مثل العكارة والحموضة القابلة للمعايرة TA واللون T_{440} ومحتوى الفينولات الكلي TFC ومحتوى المواد الصلبة المنحلة TSS ورقم الحموضة pH أثناء التخزين، وكانت قيمة العكارة في عصير التفاح الخام AJ (540 NTU)، وقيمة العكارة في عصير AJ_T (18.50 NTU) بينما كانت في عصير AJ_C (21.73 NTU) قبل الطرد المركزي عند 4000 rpm لمدة 5 دقائق، وبعد الطرد المركزي كانت قيمة العكارة لعصير AJ_T و AJ_C هي 5.80 و 6.43 (NTU) على الترتيب.

1.4 تأثير تركيز الكيتوزان ودرجة حرارة ووقت عملية الترويق في عكارة عصير التفاح

تم إجراء تحليل التباين لتحديد التأثيرات المهمة لمتغيرات العملية على الاستجابة (العكارة) ولتطبيق نموذج كثير الحدود من الدرجة الثانية، وقد بلغت قيمة R^2 0.9998 كما لوحظ تقارب كبير بين معامل التحديد المعدل (adj R^2 =0.9996) ومعامل التحديد التنبؤي (pred R^2 =0.9980)، مما يعكس قدرة النموذج العالية على التنبؤ، وعلى الرغم من أن اختبار عدم التوافق ((Lack of Fit) كان ذو دلالة إحصائياً فإن الانخفاض الكبير في الخطأ المتبقي والقيم المرتفعة لمعاملات التحديد تشير إلى أن النموذج مناسب لوصف سلوك عصير التفاح ذو التركيب المعقد لمكوناته.

ويتضح أن تركيز الكيتوزان كان العامل الأكثر تأثيراً في خفض قيمة العكارة وهذا يتفق مع [26]، وكانت العكارة مرتبطة بشكل سلبي (عكسي) بالتأثير الخطي لتركيز الكيتوزان (p < 0.0001) ودرجة حرارة العملية وزمن العملية، كما أظهرت النتائج وجود تأثير تربيعي معنوي لتركيز الكيتوزان ($p < 0.0001$) مما يدل على وجود تركيز أمثل للكيتوزان فعند زيادة التركيز لأعلى من ذلك ستزداد قيمة العكارة، كما كانت التفاعلات الثنائية بين تركيز الكيتوزان وكل من درجة الحرارة وزمن المعالجة ذات دلالة إحصائياً ($p < 0.05$) مما يدل على أن فعالية الكيتوزان في خفض العكارة تعتمد بشكل كبير على ظروف عملية الترويق، بينما لم يكن التفاعل بين درجة الحرارة وزمن المعالجة ذو دلالة إحصائياً مما يشير إلى محدودية تأثيرهما المشترك مقارنة بتفاعلهما مع الكيتوزان، فيما يلي معادلة العكارة بدلالة المتغيرات:

$$Turbidity = 348.7 - 3.6876X_1 - 0.160X_2 - 0.2282X_3 + 0.009422X_1^2 - 0.0024X_2^2 + 0.000691X_3^2 + 0.001776X_1.X_2 + 0.000502X_1.X_3 - 0.00207X_2.X_3$$

تم تحديد الشروط المثلى لترويق عصير التفاح بالكيتوزان باستخدام RSM وهي: تركيز الكيتوزان 186.97 (mg/100ml) ودرجة حرارة الترويق 40°C وزمن الترويق 150 min، تم اختبار مدى ملاءمة معادلة النموذج للتنبؤ بقيمة العكارة حيث بلغت 25.45 NTU بينما بلغت العكارة وفق التجارب عند الشروط المثلى قيمة 24.15 NTU، ووصلت هذه القيمة بعد الطرد المركزي إلى 4.61 NTU.

2.4 المواصفات الفيزيائية والكيميائية لعصير التفاح المروق خلال مدة التخزين

تم تعبئة عصير التفاح في عبوات زجاجية محكمة الإغلاق وتخزينها على الدرجة 4°C والدرجة 25°C وتم متابعة التغير في المواصفات الفيزيائية والكيميائية للعينات خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر. يبين الجدول (2) المواصفات الفيزيائية والكيميائية لعصير التفاح خلال التخزين.

الجدول (2) المواصفات الفيزيائية والكيميائية لعصير التفاح خلال التخزين

العكارة NTU	درجة حرارة التخزين	AJ_T	AJ_C
بداية التخزين		5.45 ± 0.04^{G}	4.61 ± 0.05^{I}
الشهر الأول	4°C	6.08 ± 0.03^{EF}	6.92 ± 0.05^{D}
	25°C	6.82 ± 0.03^{D}	5.38 ± 0.03^{G}
الشهر الثاني	4°C	5.93 ± 0.03^{F}	7.16 ± 0.04^{C}

	25°C	5.06 ± 0.10^{H}	6.14 ± 0.05^{E}
الشهر الثالث	4°C	7.64 ± 0.07^{B}	6.67 ± 0.05^{D}
	25°C	9.27 ± 0.05^{A}	9.22 ± 0.07^{A}
اللون T_{440}%			
بداية التخزين		81.62 ± 0.11^{B}	87.74 ± 0.25^{A}
الشهر الأول	4°C	73.42 ± 0.24^{D}	80.81 ± 0.16^{B}
	25°C	67.57 ± 0.38^{G}	71.09 ± 0.97^{E}
الشهر الثاني	4°C	59.14 ± 0.16^{J}	77.28 ± 0.27^{D}
	25°C	50.36 ± 0.16^{K}	69.45 ± 0.47^{F}
الشهر الثالث	4°C	62.72 ± 0.18^{I}	73.57 ± 0.54^{D}
	25°C	47.62 ± 0.39^{L}	64.29 ± 0.54^{H}
Brix° TSS			
بداية التخزين		11.97 ± 0.005^{A}	11.68 ± 0.005^{D}
الشهر الأول	4°C	11.97 ± 0.005^{A}	11.63 ± 0.005^{E}
	25°C	11.97 ± 0.005^{A}	11.60 ± 0.005^{F}
الشهر الثاني	4°C	11.88 ± 0.01^{B}	11.42 ± 0.005^{G}
	25°C	11.88 ± 0.01^{B}	11.42 ± 0.005^{G}
الشهر الثالث	4°C	11.73 ± 0.015^{C}	11.21 ± 0.01^{H}
	25°C	11.62 ± 0.01^{EF}	11.18 ± 0.005^{I}
% TA			
بداية التخزين		0.27 ± 0.005^{K}	0.22 ± 0.005^{L}
الشهر الأول	4°C	0.40 ± 0.005^{HI}	0.34 ± 0.01^{J}
	25°C	0.47 ± 0.01^{G}	0.38 ± 0.005^{I}
الشهر الثاني	4°C	0.61 ± 0.005^{D}	0.42 ± 0.01^{H}
	25°C	0.66 ± 0.005^{BC}	0.51 ± 0.01^{F}
الشهر الثالث	4°C	0.68 ± 0.005^{B}	0.55 ± 0.005^{E}

	25°C	0.77 ± 0.01^{A}	0.64 ± 0.005^{C}
pH		3.63 ± 0.01^{B}	3.68 ± 0.005^{A}
الشهر الأول	4°C	3.63 ± 0.01^{B}	3.68 ± 0.005^{A}
	25°C	3.61 ± 0.005^{BC}	3.60 ± 0.005^{C}
الشهر الثاني	4°C	3.54 ± 0.005^{E}	3.57 ± 0.005^{D}
	25°C	3.50 ± 0.005^{F}	3.48 ± 0.005^{FG}
الشهر الثالث	4°C	3.48 ± 0.005^{G}	3.39 ± 0.005^{I}
	25°C	3.42 ± 0.005^{H}	3.34 ± 0.005^{J}
TPC (mg GA \ L)			
بداية التخزين		251.00 ± 8.00^{CD}	239.67 ± 8.50^{D}
الشهر الأول	4°C	272.00 ± 7.55^{B}	276.67 ± 6.11^{AB}
	25°C	260.00 ± 5.00^{BC}	268.33 ± 4.04^{BC}
الشهر الثاني	4°C	279.33 ± 6.66^{AB}	295.67 ± 5.13^{A}
	25°C	234.33 ± 6.03^{D}	275.67 ± 4.51^{B}
الشهر الثالث	4°C	86.33 ± 7.09^{G}	115.67 ± 7.37^{EF}
	25°C	96.67 ± 6.11^{FG}	120.67 ± 7.23^{E}

حسبت النتائج كمتوسط حسابي ± الانحراف المعياري (n=3)، القيم التي لا تتشارك بنفس الحرف في الصف الواحد تدل على وجود فرق معنوي مهم إحصائياً($p<0.05$).

بلغت قيمة العكارة في بداية فترة التخزين لكل من عصير AJ_T و AJ_C 5.45 و 4.61 NTU على الترتيب، حيث تبين أن البنتونيت والجيلاتين والسيليكا أقل فعالية من الكيتوزان في تخفيض عكارة عصير التفاح رغم أنها من المواد الشائعة في ترويق العصائر، كما لوحظ زيادة تدريجية في العكارة لكل من عصير AJ_T و AJ_C خلال التخزين وخاصة عصير التفاح المخزن عند 25°C حيث لوحظت وجود فروق معنوية في عكارة عصير التفاح تبعاً لفترات التخزين ($p<0.05$) وتراوحت قيمة العكارة من 5.45 إلى 9.27 NTU

لعصير AJ_T، ومن 4.61 إلى 9.22 NTU لعصير AJ_C، أما خلال فترة التخزين على 4°C تراوحت قيمة العكارة من 6.08 إلى 7.64 NTU لعصير AJ_T، ومن 6.92 إلى 6.76 NTU لعصير AJ_C ، وعند نهاية التخزين على 25°C نلاحظ عدم وجود فرق معنوي في قيمة العكارة حيث بلغت 9.27 و 9.22 NTU لكل من نوعي العصير المروق على الترتيب ($p>0.05$)، وتتفق هذه النتائج مع [15] حيث تبين بأن عكارة عصير التفاح المروق بالكيتوزان الفطري (0.7 g / L) بلغت 2.708 NTU كما وجد انخفاض في العكارة عند معالجة عصير التفاح باستخدام كل من الكيتوزان الفطري وكيتوزان الروبيان (0.1-0.7g/L)، كما تتفق هذه النتائج مع [29] حيث تبين أن البنتونيت أو الجيلاتين المستخدم عادة كمادة مخثرة كان أقل فعالية بكثير من الكيتوزان أثناء الترويق، ويمكن للكيتوزان أن يخثر المركبات الأنيونية مثل البكتين والبروتين حيث تقل عكارة العصير بعد فصل هذه الجزيئات المعلقة [30].

بالنسبة لتغير لون العصير نلاحظ من الجدول (2) أن قيمة T_{440}% في بداية التخزين لكل من عصير AJ_T و AJ_C كانت 81.62 و87.74 ($p<0.05$) على الترتيب، ومع زيادة فترة التخزين ودرجة حرارة التخزين نلاحظ انخفاض قيمة T440%، وكانت هناك فروق معنوية في قيم T440% لكلا نوعي العصير تبعاً لفترات التخزين ($p<0.05$)، حيث تراوحت بين 73.42 (الشهر الأول) و62.72 (الشهر الثالث) لعصير AJ_T، وبين 80.81 (الشهر الأول) و73.57(الشهر الثالث) لعصير AJ_C عند 4°C ، كما انخفضت قيمة T_{440}% لكلا نوعي العصير المخزن عند 25°C بشكل أكبر مقارنة بالعينات المخزنة عند 4°C. ويمكن تفسير انخفاض النفاذية خلال التخزين بتشكل العكارة الثانوية التي تنتج غالباً من أكسدة المركبات الفينولية أو وجود بقايا من البكتينات والبروتينات وتشكل رواسب في قعر عبوة العصير.

نلاحظ من الجدول (2) أن قيمة TSS في بداية التخزين لكل من عصير AJ_T و AJ_C كانت 11.97 و 11.68 °Brix ($p<0.05$) على الترتيب، ووجد انخفاض تدريجي لإجمالي محتوى المواد الصلبة الذائبة لكلا نوعي العصير أثناء التخزين، ولوحظ أن إجمالي محتوى المواد الصلبة الذائبة في عصير AJ_T انخفض بعد شهرين من التخزين وقد يكون هذا الانخفاض بسبب تجمع بعض المكونات الذائبة في نهاية فترة التخزين وترسبها، وهذا يتفق مع [30].

كما هو موضح في الجدول (2) فإن الحموضة القابلة للمعايرة في عصير التفاح المروق بالكيتوزان أقل منها في الطريقة التقليدية للترويق عند بداية التخزين ($p < 0.05$) وقد يعزى ذلك لقدرة الكيتوزان على الارتباط بالمركبات سالبة الشحنة مثل الحموض العضوية ومتعددة الفينولات وترسيبها، بينما يرسب البنتونيت البروتينات بشكل رئيسي ويعمل الجيلاتين على ترسيب التانينات ومتعددة الفينولات، ولوحظ وجود زيادة تدريجية في الحموضة القابلة للمعايرة في كلا نوعي العصير تبعاً لفترة التخزين، وفي نهاية فترة التخزين كانت قيمة للحموضة القابلة للمعايرة في عصير AJ_C المخزن عند 25°C تساوي 0.64 بينما كانت قيمتها لعصير AJ_T هي 0.77، ويعزى ذلك لقدرة الكيتوزان الأكبر على إزالة المركبات التفاعلية وامتلاكه تأثيراً مثبطاً للنمو الميكروبيولوجي.

بالنسبة لتغير قيمة pH نلاحظ من الجدول (2) أن هناك فرق معنوي ($p<0.05$) في قيمة pH بعد الترويق، فقد كانت 3.63 و 3.68 على الترتيب لكل من عصير AJ_T و AJ_C في بداية فترة التخزين، وبدأت قيمته بالانخفاض عند الشهر الثاني من التخزين وتابعت حتى نهاية فترة التخزين، حيث بلغت قيمته 3.42 و 3.34 على الترتيب لكلا نوعي العصير في نهاية فترة التخزين عند 25°C.

قبل التخزين كان إجمالي محتوى الفينولات لكل من عصير AJ_T و AJ_C هو 251 و239 (mg GA \ L) على الترتيب ($p > 0.05$)، وأظهرت النتائج (الجدول 2) أن إجمالي محتوى الفينولات لكل من عصير AJ_T و AJ_C ازداد بسرعة في نهاية الشهر الثاني من التخزين، وكانت هناك فروق معنوية لكلا النوعين في إجمالي محتوى الفينولات بين درجات حرارة التخزين في نفس شهر التخزين (قيمة $p < 0.05$)، وكان إجمالي محتوى الفينولات في عصير AJ_C أعلى منه في AJ_T حيث بلغ 120.67 و 96.67 (mg GA \ L) على الترتيب عند نهاية فترة التخزين، ومن المعروف أن المركبات الفينولية تنخفض أثناء التخزين بسبب تفاعلات مثل الأكسدة والبلمرة وهذا يفسر ارتفاع قيمة العكارة خلال التخزين [31].

4-3-التحليل الميكروبيولوجي لعصير التفاح خلال التخزين

تم بسترة العصير الناتج (90-85° C لمدة 1 دقيقة)، ويبين الجدول (3) نتائج التعداد العام للبكتريا لعصير التفاح خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر، كما يبين الجدول (4) نتائج التعداد العام للخمائر والفطور لعصير التفاح خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر، حيث نلاحظ انخفاض التعداد العام للبكتريا والخمائر والفطور في عصير التفاح بعد الترويق وبالأخص في عينات العصير المروق بالكيتوزان مقارنة بالعصير الخام، كما يلاحظ تأثير درجة حرارة التخزين في التعداد العام للأحياء الدقيقة وهذا يبين أهمية التخزين المبرد في تحسين جودة العصائر، قد يعود نمط تثبيط الكيتوزان لنمو البكتيريا والفطور إلى تفاعله مع الأغشية أو مكونات جدار الخلية، ويعتقد أن آلية تثبيط نمو البكتيريا تتمثل في أن مجموعة الأمين الموجبة الشحنة تتحد مع مكونات أنيونية مثل حمض N–أسيتيل موراميك (N acetylmuramic acid) وحمض السياليك (sialic acid) وحمض النيورامينيك (neuraminic acid) على سطح الخلية، وقد تثبط نمو البكتيريا عن طريق إعاقة التبادل

مع الوسط وربط أيونات الوسط الانتقالي وتثبيط الإنزيمات وذلك بسبب الشحنة الموجبة مما يؤدي إلى زيادة نفاذية الأغشية وتسرب مواد الخلية من الأنسجة، أو بسبب قدرة الكيتوزان على ربط الماء وتثبيط العديد من الأنزيمات وفق [37].

الجدول (3) نتائج التعداد العام للبكتريا لعصير التفاح خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر

التعداد العام للبكتريا(CFU/ml)	درجة حرارة التخزين	عصير خام	AJ_T	AJ_C
بداية التخزين		1.0×10^2	3.0×10^1	1.7×10^1
الشهر الأول	4°C	1.2×10^2	6.0×10^1	4.0×10^1
	25°C	4.0×10^2	2.0×10^2	9.2×10^1
الشهر الثاني	4°C	1.6×10^2	6.2×10^1	7.0×10^1
	25°C	1.4×10^3	5.0×10^2	1.8×10^2
الشهر الثالث	4°C	2.1×10^2	9.0×10^1	1.7×10^2
	25°C	3.5×10^3	1.5×10^3	4.3×10^2

الجدول (4) نتائج التعداد العام للخمائر والفطور لعصير التفاح خلال التخزين لمدة ثلاثة أشهر

التعداد العام للخمائر والفطور(CFU/ml)	درجة حرارة التخزين	عصير خام	AJ_T	AJ_C
بداية التخزين		1.8×10^2	8.0×10^1	3.7×10^1
الشهر الأول	4°C	2.1×10^2	1.0×10^2	6.0×10^1
	25°C	1.0×10^3	4.0×10^2	1.9×10^2
الشهر الثاني	4°C	2.5×10^2	1.4×10^2	6.5×10^1

	25°C	2.7×10^3	1.6×10^2	5.0×10^2
الشهر الثالث	4°C	3.4×10^2	1.9×10^2	8.8×10^1
	25°C	5.8×10^3	3.7×10^3	1.3×10^3

4-4 -التقييم الحسي لعصير التفاح بعد التخزين

يبين الجدول (5) نتائج التقييم الحسي لعصير التفاح بعد التخزين لمدة ثلاثة أشهر، تمثل البيانات متوسط الدرجات التي سجلت من قبل 5 أشخاص للعينة الواحدة لكل من اللون والطعم والرائحة والقبول العام على مقياس من 9 نقاط، وأظهرت هذه البيانات تحسن لون عصير التفاح بعد عملية الترويق(بداية التخزين) لكلا النوعين (AJ_T , AJ_C) مقارنة مع العصير الخام وهذا مؤشر لأهمية عملية الترويق في تحسين لون العصير، وبعد التخزين لمدة ثلاثة أشهر انخفض مؤشر اللون بشكل أكبر عند درجة حرارة C°25 مقارنة بالتخزين عند C°4 وهذا يظهر أهمية عملية التبريد في تحسين جودة العصير المخزن، بالنسبة للطعم والرائحة والقبول العام لم يكن هناك فرق معنوي ($p<0.05$) في المؤشرات الثلاثة بعد عملية الترويق، لكنها انخفضت بشكل ملحوظ في نهاية التخزين عند C°25 مقارنة بالتخزين عند الدرجة C°4، عموماً يلاحظ تحسن بسيط في الخصائص الحسية لعصير التفاح المروق باستخدام الكيتوزان مقارنة بالطريقة التقليدية، وتتفق هذه النتائج مع دراسة [29] ومع دراسة [33] حيث أشارتا إلى تحسن في القبول العام واللون عند معالجة عصير التفاح بالكيتوزان.

جدول (5) التقييم الحسي لعصير التفاح بعد التخزين لمدة ثلاثة أشهر

نوع العصير	اللون	الطعم	الرائحة	القبول العام

عصير خام (غير مروق)		3.4±1.34 BC	7.8±1.09 A	6.4±1.34 A	6.4±1.34 AB
بداية التخزين	AJ_T	7.8±1.09 A	7.8±1.09 A	7.0±0.00 A	7.4±0.89 A
	AJ_C	7.4±0.89 A	7.4±0.89 A	7.4±0.89 A	7.8±1.09 A
نهاية التخزين عند 4°C	AJ_T	5.2±1.64 AB	6.4±1.34 AB	5.2±1.64 ABC	5.8±1.64 ABC
	AJ_C	5.8±1.64 AB	5.8±1.64 ABC	5.8±1.64 AB	7.0±0.00 A
نهاية التخزين عند 25°C	AJ_T	2.2±1.64 BC	4.6±1.34 BC	3.4±1.34 C	4.0±0.00 C
	AJ_C	3.4±1.34 C	4.0±0.00 C	4.0±0.00 BC	4.6±1.34 BC

حسبت النتائج كمتوسط حسابي ± الانحراف المعياري (n=5)، القيم التي لا تتشارك بنفس الحرف في العمود الواحد تدل على وجود فرق معنوي مهم إحصائياً($p<0.05$).

5. الاستنتاجات والتوصيات

1- أدى استخدام الكيتوزان في عملية ترويق عصير التفاح وفق الشروط المثلى المستخلصة من منهجية سطح الاستجابة (تركيز الكيتوزان 186.97mg/100ml ودرجة حرارة الترويق 40°C وزمن الترويق 150 min) لزيادة استقرار الخصائص الفيزيائية والكيميائية والحسية لعصير التفاح خلال التخزين مقارنة مع الطريقة التقليدية.

2- إن طريقة الترويق باستخدام الكيتوزان مناسبة وسهلة التطبيق ووقت إنجاز العملية قصير مقارنةً بالطريقة التقليدية وهذا يتوافق مع متطلبات تصنيع عصائر الفاكهة.

3- حافظ العصير المروق باستخدام الكيتوزان على كمية أكبر من المركبات الفينولية في نهاية فترة التخزين مقارنة بالطريقة التقليدية، وهذا يحسن من القيمة الغذائية وجودة العصير المخزن.

4- تكمن أهمية تحديد الشروط المثلى لاستخدام الكيتوزان في ترويق عصير التفاح بأنه لا يوجد تركيز أمثل يمكن تطبيقه في صناعة عصير التفاح بشكل خاص والعصائر بشكل عام فقد يختلف التركيز حسب نوع التفاح وصنفه والعوامل البيئية المؤثرة.

إن التكلفة العالية للكيتوزان تعد من العيوب المهمة مقارنةً بعوامل الترويق التقليدية إلا أننا نتوقع أن إمكانية استخدام الكيتوزان في صناعة عصائر الفاكهة ستزداد مع تحسين طرق إنتاجه بتكلفة أرخص مع تطور التكنولوجيا. نوصي بتوسيع دراسات استخدام الكيتوزان في عمليات ترويق عصائر الفاكهة الأخرى مع إمكانية دمجه مع مواد أخرى أو مع عمليات الترشيح الدقيق والفائق لتحسين شروط العملية وتقليل الوقت والتكلفة الاقتصادية.

المراجع:

1. Vallée Marcotte, B., Verheyde, M., Pomerleau, S.,Doyen, A., & Couillard, C. (2022). Health benefits of apple juice consumption: A review of interventional trials on humans. Nutrients, 14(4), 821.
2. Tsoupras, A., Gkika, D. A., Markopoulos, T., Curran, R., Scallon, C., Karali, M., & Kyzas, G. Z. (2024). Apple products (apple juice and cider) and by-products (apple pomace): Bioactive compounds and biological properties. In J.-M. Mérillon, C. Rivière, & G. Lefèvre (Eds.), Natural products in beverages: Botany, phytochemistry, pharmacology and processing (pp. 1–42). Springer.

3. Benítez, E. I., & Lozano, J. E. (2007). Effect of gelatin on apple juice turbidity. Latin American Applied Research, 37(4), 261–266.
4. Sharma, H. P., Patel, H., & Sugandha. (2017). Enzymatic added extraction and clarification of fruit juices—A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57(6), 1215–1227.
5. Oszmiański, J., & Wojdyło, A. (2007). Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. European Food Research and Technology, 224, 755–762.
6. Sarbatly, R., Sariau, J., & Krishnaiah, D. (2023). Recent developments of membrane technology in the clarification and concentration of fruit juices. Food Engineering Reviews, 15, 420–437.
7. Wongmaneepratip, W., Tongkhao, K., & Vangnai, K. (2023). Effect of clarifying agent type and dose on the reduction of pyrethroid residues in apple juice. Food Control, 153, 109909.
8. Candrawinata, V., Blades, B. L., Golding, J. B., Stathopoulos, C. E., & Roach, P. D. (2012). Effect of clarification on the polyphenolic compound content and antioxidant activity of commercial apple juices. International Food Research Journal, 19, 1055–1061.
9. Prigent, S. V. E., Voragen, A. G. J., van Koningsveld, G. A., Baron, A., & Renard, C. M. G. C. (2009). Interactions between globular proteins and procyanidins of different degrees of polymerization. Journal of Dairy Science, 92(12), 5843–5853.
10. Frazier, R. A., Deaville, E. R., Green, R. J., Stringano, E., Willoughby, I., & Mueller-Harvey, I. (2010). Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 51(2), 490–495.

11. Mirzaaghaei, M., Goli, S. A. H., & Fathi, M. (2017). Clarification of apple juice using activated sepiolite as a new fining clay. Clay Minerals, 52(4), 497–508.
12. Shirvani, A., Mirzaaghaei, M., & Goli, S. A. H. (2023). Application of natural fining agents to clarify fruit juices. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 22(4), 4190–4216.
13. Philibert, T., Lee, B. H., & Fabien, N. (2017). Current status and new perspectives on chitin and chitosan as functional biopolymers. Applied Biochemistry and Biotechnology, 181(4), 1314–1337.
14. Agulló, E., Rodríguez, M. S., Ramos, V., & Albertengo, L. (2003). Present and future role of chitin and chitosan in food. Macromolecular Bioscience, 3(10), 521–530.
15. Rungsardthong, V., Wongvuttanakul, N., Kongpien, N., & Chotiwaranon, P. (2006). Application of fungal chitosan for clarification of apple juice. Process Biochemistry, 41(3), 589–593.
16. Abdelmalek, B. E., Sila, A., Haddar, A., Bougatef, A., & Ayadi, M. A. (2017). B-Chitin and chitosan from squid gladius: Biological activities of chitosan and its application as clarifying agent for apple juice. International Journal of Biological Macromolecules, 104, 953–962.
17. Belghheisi, S., & Esmaeilzadeh Kenari, R. (2019). Improving the qualitative indicators of apple juice by chitosan and ultrasound. Food Science & Nutrition, 7(4), 1214–1221.
18. Gökmen, V., Acar, J., & Kahraman, N. (2003). Influence of conventional clarification and ultrafiltration on the phenolic composition of Golden Delicious apple juice. Journal of Food Quality, 26(4), 257–266.
19. Koyuncu, H., Kul, A. R., Calimli, A., Yıldız, N., & Ceylan, H. (2007). Adsorption of dark compounds with bentonites in

apple juice. LWT – Food Science and Technology, 40(3), 489–497.

20. Mirzaaghaei, M., Goli, S. A. H., & Fathi, M. (2016). Application of sepiolite in clarification of pomegranate juice: Changes in quality characteristics during processing. International Journal of Food Science & Technology, 51(7), 1666–1673.
21. Türkyılmaz, M., Yemiş, O., & Özkan, M. (2012). Clarification and pasteurisation effects on monomeric anthocyanins and percent polymeric colour of black carrot juice. Food Chemistry, 134(2), 1052–1058.
22. AOAC International. (2000). Official method 942.15: Acidity (titratable) of fruit products. AOAC International.
23. AOAC International. (2006). Official method 932.14: Solids in syrups. In Official methods of analysis (18th ed.). AOAC International.
24. Çoklar, H., & Akbulut, M. (2010). Effect on phenolics, HMF and some physicochemical properties of apple juice concentrate of activated carbon applied at different temperatures. Journal of Food Process Engineering, 33(2), 370–383.
25. Eyiz, V., Tontul, I., & Türker, S. (2020). Optimization of green extraction of phytochemicals from red grape pomace by homogenizer-assisted extraction. Journal of Food Measurement and Characterization, 14, 39–47.
26. Taştan, Ö., & Baysal, T. (2017). Chitosan as a novel clarifying agent in clear apple juice production: Optimization of process conditions and changes in quality characteristics. Food Chemistry, 237, 818–824.
27. Rizzo, L., Di Gennaro, A., Gallo, M., & Belgiorno, V. (2008). Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. Separation and Purification Technology, 62(1), 79–85.

28. Rao, L., Hayat, K., Lv, Y., Karangwa, E., Xia, S., Zhong, F., & Zhang, X. (2011). Effect of ultrafiltration and fining adsorbents on the clarification of green tea. Journal of Food Engineering, 102(4), 321–326.
29. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., & Guha, A. K. (2004). Clarification of fruit juice with chitosan. Process Biochemistry, 39(12), 2229–2232.
30. Taştan, Ö., & Baysal, T. (2015). Clarification of pomegranate juice with chitosan: Changes in quality characteristics during storage. Food Chemistry, 180, 211–218.
31. Garcia-Hernandez, C., Salvo-Comino, C., Martin-Pedrosa, F., Garcia-Cabezon, C., & Rodriguez-Mendez, M. L. (2020). Analysis of red wines using an electronic tongue and infrared spectroscopy: Correlations with phenolic content and color parameters. LWT – Food Science and Technology, 118, 108785.
32. Abd, A. J., & Niamah, A. K. (2012). Effect of chitosan on apple juice quality. International Journal of Agriculture and Food Science, 2(4), 153–157.
33. International Organization for Standardization. (2017).Microbiology of the food chain Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for microbiological examination Part 1: General rules for the preparation of the initial suspension and decimal dilutions (ISO 6887-1:2017). Geneva, Switzerland: ISO.
34. International Organization for Standardization. (2013). Microbiology of the food chain Horizontal method for the enumeration of microorganisms Part 1: Colony count at 30 °C by the pour plate technique (ISO 4833-1:2013). Geneva, Switzerland: ISO.
35. International Organization for Standardization. (1987). Microbiology General guidance for enumeration of yeasts and

moulds Colony count technique at 25 °C (ISO 7954:1987). Geneva, Switzerland: ISO.

36. Larmond, E. (1977). Laboratory methods for sensory evaluation of foods. Ottawa, Canada: Agriculture Canada, Research Branch.
37. Limam, Z.; Selmi,S.;Sadok,S. and Elabed ,A.(2011). Extraction and characterization of chitin and chitosan from crustacean by-products: biological and physicochemical properties .African J. of Biotechnology, 10(4):640-647.