

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: بوحادة صفاء و بن دادي عفاف

تحت عنوان:

Adsorption of Methylene Blue form aqueous solutions : a comparison between effectiveness Illite-Kaolin clay & nanocrystalline cellulose as adsorbents

امتزاز صبغة أزرق المثلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإليت – كاونيت و السيليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة

نوقشت علنا يوم: 2020/10/04

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ تعليم عالي	ذوادي علي
مناقشا	أستاذ محاضر-أ-	كمرشو عباس
مؤطرا	أستاذ محاضر-أ-	زبيدي عمار

السنة الجامعية: 2020/2019

شكر و عرفان

﴿ لئن شكرتم لأزيدنكم ﴾

نحمد المولى عزّ و جل الذي وفقنا وهياً لنا من الظروف ما به مكنا من إنجاز هذا البحث.

و في هذا الصدد لا يسعني إلا أن أتقدم بجزيل الشكر لكل من ساعدنا من قريب أو بعيد على إتمام هذا البحث و نخص بالذكر الأستاذ المشرف الدكتور **زيدي عمار** على قبوله الإشراف على هذه المذكرة و على توجيهاته و مساعدته لنا خلال مراحل إنجاز هذا البحث فله منا فائق التقدير و الاحترام، و كذا الأستاذة **يازي هبة الرحمان** لمشاركتها في الإشراف، جزاهما الله عنا خيراً.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة الأستاذ الدكتور **ذوادي علي** على منحه لنا شرف رئاسة اللجنة والدكتور **كرشو عباس** لمناقشته هذا البحث، ولا يفوتني أن أشكر كل عمال مخبر الكيمياء بكلية علوم المادة والرياضيات ومخبر المصادر الطبيعية الصحراوية بكلية المحروقات والطاقات المتجددة وعلوم الأرض والكون.

إهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة .. إلى سيد الخلق محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى من كلفه الله بالوقار .. إلى من علمني العطاء دون إنتظار .. إلى من أحمل إسمه بكل إفتخار .. أبي الكريم.

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب و الحنان .. إلى بسمة الحياة و سر الوجود .. إلى من كان دعائها سر نجاحي .. أمي الغالية.

إلى من بهم أكبر و عليهم أعتد إلى إخوتي محمود , عبد المنعم و عبد الحكيم.

إلى سندي .. إلى من عرفت معهم معنى الحياة أخواتي وفاء و إسراء و التوأم دعاء و آلاء.

إلى رياحين حياتي ريهام و معاذ حفظهم الله .. إلى جدتي العزيزة أطال الله عمرها .

كما أتقدم بجزيل الشكر و العرفان للأستاذ المشرف الدكتور زبيدي عمار على دعمه لنا في إعداد هذا البحث و على توجيهاته و نصائحه القيمة.

إلى من علمونا حروفا من ذهب و كلمات من درر .. إلى من صاغو لنا علمهم حروفا و من فكرهم منارة إلى أساتذتنا في قسم الكيمياء.

صفاء

إهداء

إلى من وضع المولى سبحانه و تعالى الجنة تحت قدمها و قرها في كتابه
العزیز نبع الحنان أروع امرأة في الوجود أُمي الحبيبة.

إلى التي علمني كيف أرتقي سلم الحياة بالحكمة و الصبر أُمي الغالي.

إلى مصدر هجتي و سننني في الحياة إخوتي الأحبة.

إلى جدي الحبيبة تنفها الله و بارك في عمرها.

إلى من كان لهم النور الأكبر في مساندي و مندي بالمعلومات القيمة
أساتذتي الكرام عمار زبيدي عطية سالم و الفالية علي فلي رزقة مشري.

إلى من قاسمتني عناء العمل و صبرت معي رقيقة دري صفاء.

إلى كل من جمعتني هم الحياة و تقاسمتنا حلوها و مرها صديقاتي العزيزات.

عفاف بن دادي

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
4	صيغة البلورة البنفسجية	الشكل I-1
5	صيغة أزرق المثيلين	الشكل I-2
6	رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز	الشكل I-3
8	حدوث التفاعل الفيزيائي و الكيميائي على السطح	الشكل I-4
10	أنواع مختلفة من إيزوثيرمات الإمتزاز وفق تصنيف Giles	الشكل I-5
15	طبقة رباعي السطوح	الشكل I-6
16	طبقة ثماني السطوح	الشكل I-7
16	يوضح كيفية إرتباط ورقتي رباعي و ثماني الوجوه	الشكل I-8
17	البنية العامة للفيلوسيليكات	الشكل I-9
18	سمك الطبقة وكيفية الإرتباط في معدن الإيليت	الشكل I-10
18	البنية البلورية لمعدن الكلوريت	الشكل I-11
21	الصيغة الكيميائية للسليولوز	الشكل I-12
23	السليولوز النانو بلوري	الشكل I-13
29	الخطوات التجريبية للمرحلة الأولى من التصفية	الشكل II-1
30	الخطوات التجريبية للمرحلة الثانية من التصفية	الشكل II-2
44	منحنى المعايرة	الشكل III-1
45	تأثير التركيز على الكمية الممتزة ل MB على (أ) سطح طين الإيليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-2
46	تأثير زمن الاتصال على الكمية الممتزة ل MB على (أ) سطح طين الإيليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-3
47	تأثير درجة الحرارة على إزالة الصيغة MB على (أ) سطح طين الإيليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-4

48	ترموديناميكة إمتزاز صبغة MB على (أ) سطح طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-5
50	إيزوتارم امتزاز صبغة MB على (أ) سطح طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-6
51	إيزوتارم Langmuir لإمتزاز صبغة MB على سطح (أ) طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-7
51	إيزوتارم Freundlich لإمتزاز صبغة MB على سطح (أ) طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-8
53	منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الأولى لسطح (أ) طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-9
53	منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الثانية لسطح (أ) طين الإليت-كاولنيت (ب) NCC	الشكل III-10

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
7	مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	الجدول I-1
14	التمييز بين الطين والمعادن الطينية	الجدول I-2
43	الخصائص الفيزيوكيميائية للطين المدروس	الجدول III-1
43	قيم λ_{max} للصبغة	الجدول III-2
49	قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS° ، ΔG° ، ΔH°) لمحلول صبغة MB	الجدول III-3
52	قيم ثوابت Langmuir و Freundlich لصبغة MB	الجدول III-4
54	قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية	الجدول III-5

قائمة الصور

الصفحة	العنوان	الرقم
27	موقع أخذ عينة الطين.	الصورة 1-II
31	بعض مراحل تصفية الطين	الصورة 2-II
31	الشكل النهائي للطين (2 μm)	الصورة 3-II
34	بعض مراحل إستخراج السليلوز	الصورة 4-II
34	الشكل النهائي للسليلوز النانوبلوري NCC	الصورة 5-II
36	مسحوق أزرق الميثيلين	الصورة 6-II
36	محلول أزرق الميثيلين المحضر	الصورة 7-II
37	جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية <i>uv - visible</i>	الصورة 8-II
38	العينات قبل الطرد المركزي (التركيز)	الصورة 9-II
38	العينات بعد الطرد المركزي (التركيز)	الصورة 10-II
39	العينات بعد الطرد المركزي.	الصورة 11-II
40	إحدى العينات تحت تأثير الحرارة (الطين)	الصورة 12-II
40	العينات بعد الطرد المركزي (التركيز/ NCC)	الصورة 13-II
41	العينات بعد الطرد المركزي (زمن الاتصال/ NCC)	الصورة 14-II
42	العينات تحت تأثير الحرارة (NCC)	الصورة 15-II

قائمة الاختصارات

الاختصار	المدلول	الترجمة
MB	أزرق الميثيلين	Bleu de methylene
NCC	السليولوز النانو بلوري	Nanocrystalline Cellulose
CMC	كر بوكسي ميثيل سليولوز	Carboxy methyl cellulose
MCC	السليولوز الميكرو بلوري	Microcrystalline Cellulose
CEC	سعة التبادل الكاتيوني	Capacité d'Echange de Cations
T	وريقات رباعية الوجوه	Tétraédrique
O	وريقات ثمانية الوجوه	Octaédriques
q_{max}	الكمية العظمى للامتزاز (mg/g)	Capacité d'adsorption maximale
C_e	التركيز عند الاتزان (mg/g)	Concentration à l'équilibre de l'adsorbât
C_i	التركيز الابتدائي للصبغة (mg/L)	Concentration initiale de l'adsorbât
k_L	ثابت اتزان لانجمير (L.mg ⁻¹)	Constante de Langmuir
R_L	عامل الإتران	Facteur de separation
N	مصطلح يميز تقارب الملوثات الدقيقة للممتز	Terme exponentiel caractérisant l'affinité du micro polluant pour l'adsorbât.
K_f	ثابت تجريبي مرتبط بقدرة الربط للممتز من أجل الممتزات	Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbât
q_t	سعة الإمتزاز عند اللحظة t (mg/g)	Quantité d'adsorbât par gramme

d'adsorbant à un temps t		
Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre	سعة الإمتزاز عند التوازن (mg/g)	q_e
Constantes de pseudo-premier ordre	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})	K_1
Constante de pseudo-second ordre	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (min^{-1})	K_2
Variation d'énergie libre	التغير في الطاقة الحرة للتفاعل (KJ/mol)	ΔG°
Variation de l'Enthalpie	التغير في انتالبي التفاعل (KJ/mol)	ΔH°
Variation de l'Enthalpie	التغير في انتروبي التفاعل (KJ/mol)	ΔS°
Coefficient de corrélation	معامل الارتباط	R^2
Temps de tomber de particule	الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (Sec)	t
Profondeur de chute de particule à la surface	عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm)	L
Rayon de particule	نصف قطر الحبيبة (cm)	r
Longueur d'onde maximale	الطول الموجي الأعظمي (nm)	λ_{\max}
Constante des gaz parfaits	الثابت الغازات المثالية (8,314 J /K.mol)	R
Coefficient de distribution	معامل توزيع	K_d

الفهرس

الصفحة	العنوان
I	شكر و تقدير
II	الإهداء
IV	قائمة الأشكال
VII	قائمة الجداول
VII	قائمة الصور
V	قائمة المختصرات
1	المقدمة العامة
الجانب النظري	
الفصل الأول: بحث توثيقي	
3	I مفاهيم عامة حول الأصبغة
3	I-1- نبذة تاريخية للأصباغ
3	I-2- مفهوم الأصباغ
3	I-3- مصادر الأصباغ
4	I-4- بعض أنواع الأصبغة
5	I-5- استخدامات الأصباغ
5	I-6- مخاطر الأصباغ
5	I-7- طرق معالجة المياه الملوثة
6	II- مفاهيم عامة حول الإمتزاز

6	1-II - مفهوم الامتزاز
6	2-II - أنواع الامتزاز
8	3-II - الامتزاز في المحاليل
8	4 - II وصف آلية الإمتزاز
8	5-II - العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز
10	6-II - الانواع الرئيسية لإيزوتارم الامتزاز
10	7-II - نماذج الايزوتارم
12	8-II - حركية الامتزاز
13	9-II - الدراسة الترموديناميكية
13	III - مفاهيم عامة حول المعادن الطينية
13	III - 1 - تعريف الطين
14	III - 2 - مكونات الطين
14	III - 3 - تعريف المعادن الطينية
15	III - 4 - بنية المعادن الطينية
17	III - 5 - تصنيف المعادن الطينية
19	III - 6 - خصائص المعادن الطينية
19	III - 7 - أهمية الطين واستعملاته
20	IV - مفاهيم عامة حول السليلوز
20	IV - 1 - تمهيد
20	IV - 2 - تعريف السليلوز
21	IV - 3 - خصائص السليلوز
22	IV - 4 - الأهمية البيولوجية للسليلوز

22	IV - 5 - أهم مشتقاته
24	IV - 6- العوامل التي تؤثر على تحلل السليلوز
25	IV - 7- استخدامات السليلوز
الجانب العملي	
الفصل الثاني : الطرق و الأجهزة المستعملة	
27	I-تمهيد
27	II-الطرق و التقنيات المستخدمة لإستخراج المادة المازة:
27	II-1-الطين
27	II-1-1-الموقع الجغرافي للعينة المستخدمة
27	II-1-2-تحضير العينة
32	II-2-السليلوز
32	II-2-1-مصدر السليلوز المستخدم
32	II-2-2-تحضير عينة من السليلوز النانو بلوري NCC
35	III-تحضير المحاليل
35	III-1-تحضير محلول أزرق الميثيلين الأم
36	III-2- تحديد المنحنى المعايرة
37	III-3-تعيين ايزوثيرم الإمتزاز والنسبة المئوية للإمتزاز
38	IV-معالجة محلول الصبغة بالمادة المازة
38	IV-1-البروتوكول التجريبي الخاص بطين الإليت-كاولنيت كمادة مازة
38	IV-1-1-دراسة تأثير التركيز
39	IV-2-1-دراسة تأثير زمن الاتصال
39	II-3-1-دراسة تأثير درجة الحرارة

40	2-IV-البرتوكول التجريبي الخاص بالسليولوز النانو بلوري NCC كمادة مازة
40	IV-2-1-دراسة تأثير التركيز
41	IV-2-2-تأثير زمن الاتصال
41	IV-2-3-تأثير درجة الحرارة
الفصل الثالث : النتائج و المناقشة	
43	I-خصائص الطين المدروس
43	II-منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات
44	III-الشروط المثلى لإزالة الصبغة بطين الإليث-كاولنيت و بالسليولوز النانوبلوري
44	III-1-تأثير عامل التركيز
45	III-2-تأثير زمن الاتصال
47	III-3-تأثير درجة الحرارة
48	III-4-حساب الدوال الترموديناميكية
50	III-5-دراسة إيزوثرام الإمتزاز
52	III-6-حركية إيزوثرام الامتزاز
55	الخاتمة العامة

المقدمة العامة

من أكبر المشاكل التي يواجهها الإنسان في العصر الحالي هي مشكلة تلوث البيئة، والتي تزداد خطورتها من خلال نشاطات الإنسان المختلفة، حيث وجد أن تلوث البيئة له علاقة وطيدة بالتوسع السكاني في العالم (F.Chigondo and al., 2013). يعد الماء عنصراً من العناصر الأساسية في إدامة الحياة، وقد شهدت مصادر المياه العذبة تدهوراً كبيراً في الآونة الأخيرة نتيجة التقدم التكنولوجي (السعدي ج.ع، 1988)، حيث يتم تصريف الآلاف من المركبات الكيميائية يومياً بشكل مباشر أو غير مباشر إلى مصادر المياه دون أي معالجة (R.Salim and al., 2008) لذلك حظيت مشكلة تلوث المياه باهتمام كبير من قبل الباحثين في العصر الحديث (F.Chigondo and al., 2013).

تشكل المواد العضوية جزءاً مهماً من مكونات مياه الفضلات الصناعية، فالملوثات العضوية ذات خطورة عالية من حيث تأثيرها بعيد المدى، إذ يسبب بعضها أمراضاً سرطانية (م.عبيد و آخرون، 2013). تعتبر الأصباغ من الملوثات العضوية في الأنظمة المائية، وتشمل جميع المركبات المستخدمة لتلوين المنسوجات والجلود والأطعمة والمواد الأخرى، التي قد تسبب العديد من المخاطر لجميع عناصر البيئة نتيجة لسميتها العالية خصوصاً عند وجودها بتركيز عالية (أ.ع.صيهود، 2012) وتشير تقارير منظمة الصحة العالمية إلى أن معظم الأمراض المنتشرة في الدول النامية ناتجة عن تلوث مياه الشرب لذا قام عدد من الباحثين باستخدام عدة طرق لمعالجة المياه الصناعية (Y.M.Zheng and al., 2005) فقد استعملت طرق عدة لمعالجة الملوثات العضوية الموجودة في المياه الصناعية وإزالتها. منها: طريقة الأكسدة الكيميائية، والأكسدة الضوئية، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي وطريقة الامتزاز (R.Huang and al., 2017). وتعد طريقة الامتزاز على السطوح الصلبة المسامية من الطرق الشائعة في تنقية المياه الملوثة، حيث استخدم العديد من السطوح مثل الخشب والسليلوز (L.Schaffner and al., 2006) والكربون المنشط (M.H.Addul-Hameed , 2009) ومخلفات القمح (Y.Wang and al., 2007) وقشور الجوز (B . Abdelrahman and al., 2007) والكاولين (S.Shahmohammadi-K , 2011) وبعض المواد البيولوجية ذات الأصول الحيوانية وغيرها (Kumar and al., 2000) Chitin, chitosean.

السليلوز مادة خام مهمة لأنواع كثيرة من الصناعات، خاصة لصناعات اللب والورق. في عام 2014، بلغ إجمالي استهلاك الأوراق الرسومية 56 مليون طن في منطقة أوروبا وأمريكا الشمالية؛ عندئذ يمكن افتراض أن ورق النفايات يحتوي على نفس الكمية من إجمالي رقم الاستهلاك (UNECE/FAO, 2015). تُستخدم أوراق النفايات عادةً كمواد وسيطة لصنع الورق المعاد تدويره. ومع ذلك، بعد عدة مرات من إعادة التدوير، تصبح ألياف السليلوز قصيرة ولها قيمة اقتصادية أقل من ألياف السليلوز الطويلة. لزيادة القيمة المضافة للنفايات الورقية، تم في هذه الدراسة استكشاف إمكانية استخدام نفايات الورق كمادة خام لإنتاج السليلوز النانوي (NCC).

على مر السنين، تم إجراء العديد من الدراسات للبحث عن مواد ماصة فعالة ورخيصة وصديقة للبيئة (G.Annadurai and al., 2002). يمتلك السليلوز البلوري النانوي (NCC) الذي يتم الحصول عليه من خلال إزالة المناطق غير المتبلورة (الهيميسليلوز) من خلال التحلل الحمضي المباشر لألياف السليلوز (M.L.Noormand and al., 2014). مقارنة بألياف السليلوز، خصائص أكبر مثل مساحة السطح العالية، والأبعاد الصغيرة، والقوة النوعية العالية (B L.Peng and al., 2001). جعلت هذه الخصائص الممتازة NCC إمكانات للعديد من التطبيقات مثل الأجهزة البصرية (J.F.Revol and al., 1998)، والطب التجديدي (K.Fleming and al., 1835).

تجد المعادن الطينية مكانة بارزة كميزات منخفضة التكلفة على مدى العقود القليلة الماضية وذلك بسبب توافرها المحلي و القدرة على الخضوع للتعديل لتحسين مساحة السطح و قدرة الإمتزاز وهذا مقارنة بالكربون النشط رغم انه الأكثر شيوعا (Marray , 2006). أظهرت العديد من الدراسات أن قدرة امتصاص الطين الخام للمواد العضوية واللاعضوية (A.Kurniawan and al., 2011 ; (A.C.Suwandi and al., 2012

.حيث عند بحثنا في محرك البحث (Science Direct) وجدنا تزايد كبير لعدد المنشورات المتعلقة خاصة لعملية ازالة الأصباغ اللونية باستعمال المعادن الطينية، فخلال العشر سنوات الماضية كان عدد المقالات 5300 مقالا و عام 2020 فقط مقالا 902 (حتى شهر سبتمبر 2020). أما المنشورات المتعلقة خاصة السليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة فقد وجدنا قلة في عددها مما قادنا للإختيار هذا نوع من المميزات، ففي العشر سنوات الأخيرة بلغ عدد المقالات حوالي 600 مقالا و عام 2020 فقط 155 مقالا (حتى شهر سبتمبر 2020).

في هذا العمل، تم تقييم قدرة الامتزاز للمركب مقابل MB باستخدام نموذجين معروفين لامتصاص باستعمال طين الإليت-كاولنيت المتوفر محليا وكذا بإستعمال السليلوز النانو بلووري المحضر من المخلفات الصناعية (النفائيات الورقية) ودراسة نماذج الإيزوترام Langmuir و Freundlich ، كما تم أيضا تقييم حركية الامتزاز باستخدام نماذج من الدرجة الأولى الزائفة والثانية. ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قسمت الى جزئين نظري وعملي تسبقهما مقدمة وتليهما خاتمة تتضمن بعض التوصيات.

● الجزء النظري:

- الفصل الأول تناولنا فيه عموميات حول كل من المعادن الطينية ولألياف السليلوزية والامتزاز والأصباغ أيضا.

● الجزء العملي:

- الفصل الثاني قدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة خلال العمل.
- الفصل الثالث عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل اليها وقمنا بتحليلها ومناقشتها.

الجزء النظري

الفصل الأول:

بحثٌ في توثيق

I - مفاهيم عامة حول الأصبغة:

I-1- نبذة تاريخية للأصباغ :

إلى حد منتصف القرن التاسع عشر كانت جميع المواد الملونة مزودة من مصادر طبيعية مثل الصبغات اللاعضوية , أما الصبغات العضوية الطبيعية فلها تاريخ قديم أيضاً في الاستخدام خصوصاً في صباغة الأنسجة وجميع هذه الأصباغ أروماتية مصدرها من النباتات مثل صبغة Alizarin و (Indigo النيلي) وهناك مصدر آخر كالحشرات مثل صبغة Scarlet dye kermo (القرمزي) (ضياء عبد المحسن حسن, 2008). بدأ تحضير الأصباغ الصناعية عام 1856 عندما قام البريطاني "Perkin. H. W" في محاولة لتحضير "Quinine" حيث حصل على مادة زرقاء اللون ذات خصائص صباغة جيدة ثم أصبحت تعرف لاحقاً بـ purple Alnilne أو Mauveine . ثم تم تطوير هذا العمل من خلال البحوث اللاحقة إذ أدى ذلك إلى ظهور صبغات جديدة وكان لاكتشاف العالم «Kekule» لتركيبة الجزيئي للبنزين عام 1865 الأثر الكبير في تطور الأصباغ إلى بداية القرن العشرين , فقد حلت الأصباغ الصناعية المحضرة محل الأصباغ الطبيعية (ضياء عبد المحسن حسن, 2008).

I-2- مفهوم الأصباغ:

الأصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها ألوان زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل و الضوء و الأكسجين و الحوامض و القواعد. وتمتاز هذه الأصباغ بإعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الأنظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترولونات في تركيبها (الزهراء اسماعيل حسن, 2017).

تحتوي الأصباغ في جزيئاتها على مجموعات تسمى الكروموفور (Chromophore) فهو الجزء المسؤول عن لون الأصباغ حيث أنه عند امتصاص الضوء يؤدي إلى إثارة الإلكترونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة, وبالتالي فإن اللون الذي نراه هو اللون الذي لا يمتصه الكروموفور. أما المجموعات الأخرى فتسمى الأكسوكروم (Auxochromes) ذات الطبيعة الحمضية أو الأساسية التي تعمل على تكثيف اللون و تثبيته.

I-3- مصادر الأصباغ :

تصنف الأصباغ حسب مصدرها إلى أربعة :

I-3-1- الأصباغ الطبيعية : على إنها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي أو حيواني أو بصورة مباشرة وتمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعي (الزهراء اسماعيل حسن, 2017)

I-3-2- الأصباغ الصناعية : و التي تشمل الأصباغ النيتروجينية، الأصباغ الحمضية، الأصباغ الأساسية، الأصباغ المعدنة مسبقاً، حيث تتمتع بثباتها و سهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما إنها الأرخص ثمن وأكثر تنوعاً. تنتج هذه الأصباغ بكميات كبيرة وبأنواع عديدة تقدر ب (1000 نوع) تختلف في تركيبها

ومكوناتها، وهي تستخدم بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فإن مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية من هذه الأصباغ، وتعد نواتج تحلل هذه الأصباغ خاصة المشتعلة على مجموعة الأمين (NH_2) أو بشكل معقدات فلزية من الخطورة على الصحة والبيئة ما يجعل عملية إزالتها ومعالجتها من المهام الحيوية (الزهران اسماعيل حسن، 2017)

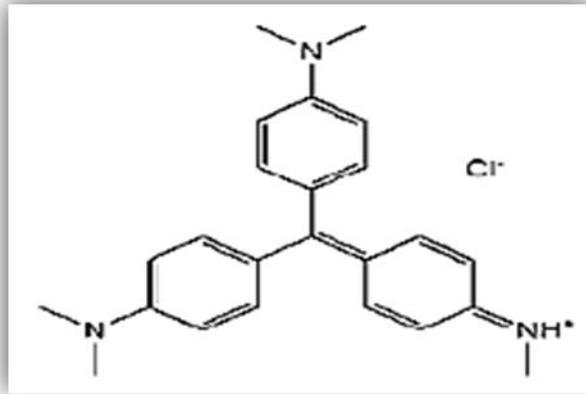
I-3-3-الأصباغ التركيبية: كانت بدايات هذه الأصباغ من خلال اكتشاف صبغة تعرف باسم الموف، وأدى تصنيع هذه الصبغة إلى حصول ثورة علمية كبيرة في مختلف بلدان العالم، وتعتبر مادة قطران الفحم من أهم المواد الأولية التي استخدمت لتصنيع الأصباغ التركيبية.

I-3-4-الأصباغ المعدنية: اكتشف الإنسان هذا النوع من الصبغات من خلال طريقة بسيطة، وهي وضع الملابس في ينابيع من الماء، مما أدى إلى حدوث تغيير في لون الملابس، ويرجع السبب في ذلك لاحتواء الماء على مركبات الحديد التي أدى تفاعلها مع الملابس إلى خلق ألوان وأصباغ مختلفة.

I-4-بعض أنواع الأصبغة :

أ/ صبغة البلورة البنفسجية: (Crystal violet):

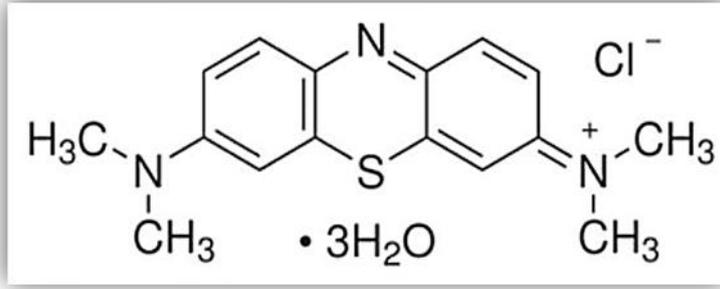
تدعى أيضا ثلاثي فينول الميثان هي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية) وهي عبارة عن مسحوق اخضر داكن يعطي اللون البنفسجي عندما يذوب في الماء تم تصنيعه من قبل العالم Alfred Kern عام 1883.



الشكل I-1: صبغة البلورة البنفسجية

ب/ صبغة أزرق الميثيلين (Bleu de Méthylène):

هو مركب كيميائي عطري غير متجانس، ذو الصيغة الكيميائية $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. هي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، وهي عبارة عن مسحوق اخضر داكن يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء. و تستخدم صبغة أزرق الميثيلين فب العديد من التطبيقات و بشكل كبير في مصانع النسيج لصبغة الصوف و القطن و الحرير.



الشكل I-2: صبغة أزرق الميثيلين

I-5: استخدامات الأصباغ :

- يمكن أن تستعمل في لصباغة الألياف البروتينية مثل الصوف و الحرير و الأميدات العديدة و ألياف أكريليك .
- تستخدم الصبغة في تلوين الخيوط والغزل والقماش و النسيج.
- كما تستخدم الصبغة أيضاً في صناعة الأغذية و الفراء، و الحبر و الجلد و الورق و البلاستيك و الخشب.
- و تستخدم ككواشف في قياس الشدة الضوئية في عملية التحليل اللاعضوي.
- تستخدم الصبغة في تلوين الخيوط والغزل والقماش والنسيج.

I-6: مخاطر الأصباغ :

- تكون سبب في الإصابة بالعديد من مشاكل الصدر مثل الربو، بل أن الأمر يمكن أن يصل إلى الإصابة بسرطان الرئة
- فهي تهيج الأغشية المخاطية و الجلد و العينين و تسبب الصداع و الغثيان،
- تؤثر على البيئة وخاصة الأوساط المائية، و ذلك لاحتوائها على مواد كيميائية فتغير من خصائص المياه بشكل عام .

I-7- طرق معالجة المياه الملوثة :

لازال موضوع ازالة الملوثات الصبغية مصدر الاهتمام , حيث ان هناك عدة تقنيات و اعدة لازالة الأصباغ

فندكر مثلا تقنيات الفزيوكيميائية بنوعين

1 "التخثر الكهربائي " (التي تساهم في ازالة الأصبغة)

2 "التناضح العكسي" (وذلك للقضاء على الأملاح)

و تقنيات البيولوجية فتكون اما بالتحلل الهوائي أو بالتحلل اللاهوائي .

أما التقنيات الكيميائية فمنها التحفيز أو التحليل الضوئي .

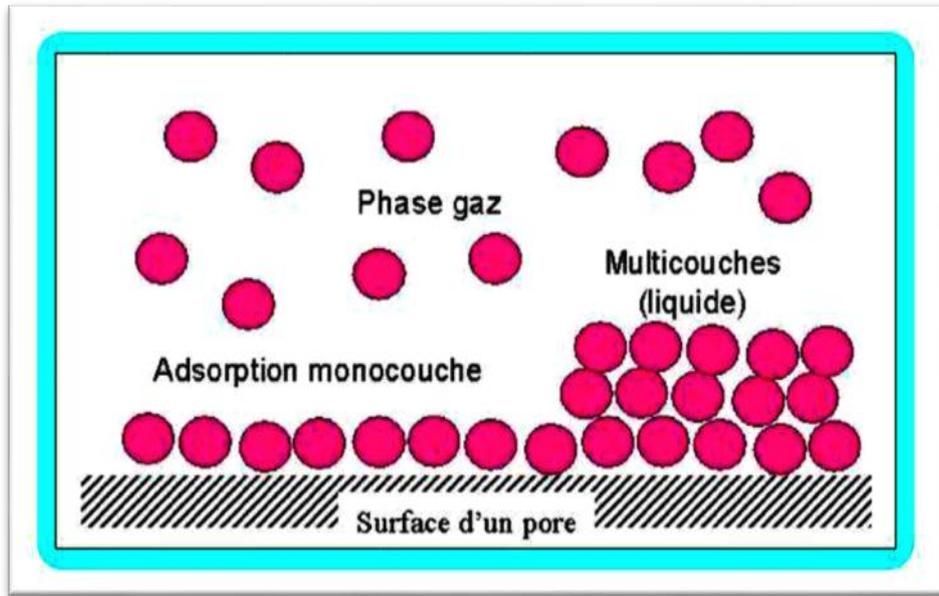
و مع ذلك , فان فعالية الامتزاز لازالة التصبغات من المياه جعلت منه بديلا مثاليا لطرق المعالجة الأخرى المكلفة

II: مفاهيم عامة حول الإمتزاز :

II-1: مفهوم الامتزاز :

هو ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموماً لمواد سائلة أو الغازية تكون في احتكاك مع مادة صلبة (كمرشو عباس، 2017)، تسمى المادة التي يحدث لها الامتزاز على السطح بالامتزة (Adsorbate) ، ويسمى السطح الذي يتم عليها الامتزاز بالماز (Adsorbant) (محمد مجدي عبد الله واصل، 2004).

كما يعرف على انه ظاهرة تجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات مادة على سطح مادة أخرى والامثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على الفحم، وامتزاز الهيدروجين على سطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد (حسن احمد شحاتة، 2004).



الشكل I-3: رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز.

II-2: أنواع الامتزاز:

يصنف الامتزاز اعتماداً على نوع وطبيعة القوى التي تربط بين الجزيئات أو أيونات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة، فضلاً عن طبيعة السطح المازة من حيث النشاط الإلكتروني وعليه يصنف الامتزاز نوعين (نجاة انويجي ونجاة ايدر، 2017)

II-2-1: الإمتزاز الفيزيائي :

يطلق على حالة الامتزاز التي تكون فيها قوى تجاذب طبيعية بين الجزيئات الممتزة وجزيئات الجسم الماز ذات طبيعة فيزيائية مثل قوى فاندرولس (Vander waals) دون تغير كيميائي للجزيئات، ويتميز هذا الإمتزاز بطاقته الضعيفة والتي لا تتجاوز $10 \text{ kcal} \backslash \text{ mol}$ (نصر الحايك، 1989).

II-2-2: الإمتزاز الكيميائي :

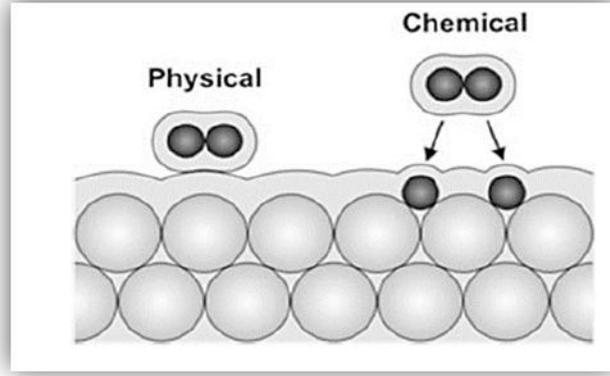
يعرف بالامتزاز النشط ويحدث على السطوح النشطة المشبعة إلكترونيا، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها على السطح، ويصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكوين طبقة أحادية الجزيئة على السطح الماز. ومن أهم ما يميز هذا النوع من الامتزاز أنه يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح آخر عند الظروف نفسها، وتحرر طاقة تقدر ما بين (40- 200kj/mol) (فرح حسين الرمحي، 2018).

ويمكن التمييز بين نوعي الإمتزاز باستخدام العديد من المعايير المبينة بالجدول :

الجدول I-1: مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي (عطية جمال، 2018)

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة حرارة العملية
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	إنفرادية الجزيئات
صعب	ضعيف	الامتزاز
بطيء جدا	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	الحركية
أكبر من 10kcal /mol	أقل من 10kcal /mol	حرارة الامتزاز
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين أحادي الطبقة	تكوين متعدد وأحادي الطبقة	نوع التكوين

و الشكل-I-4 يوضح كيف يحدث الامتزاز بنوعيه على السطح (محمد مجدي عبد الله ، 2004):



الشكل I-4: حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي على السطح.

II-3: الامتزاز في المحاليل :

إن عملية الامتزاز في نظام (صلب-سائل) تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضها إذ أن الطور السائل إما أن يكون نقياً أو أن يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه ، حيث إن العملية المعاكسة للامتزاز هي الانتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الانتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز و الممتز. أما عملية تغلغل الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (Absorption)، وفي بعض الأحيان يحدث الامتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه (Sorption) (الزهراء اسماعيل حسن، 2017).

II-4 : وصف آلية الإمتزاز:

يعتبر الامتزاز ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى إلكتروستاتيكية ، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات لا تتم في كل الاتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج .

تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين، يسمى تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية فيسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الامتزاز وحركيته، أما من الناحية الطاقوية فتكون هذه الطريقة إما ناشرة أو ماصة للحرارة (كمرشو عباس ، 2017).

II-5 : العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز:

ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل نذكر منها:

II-5-1 : طبيعة المادة المازة :

تعتمد كفاءة الإمتزاز على الخصائص الكيميائية و الفيزيائية، وبصورة أساسية على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية لسطح الماز في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبية أو المجاميع غير القطبية ووجود المجاميع القاعدية أو الحامضية وتوزيع وحجم المسامات على السطح تأثير ظاهر في عملية الإمتزاز، إذ إن المساحة

السطحية لها تأثير كبير في عملية الإمتزاز، فكلما المساحة السطحية كلما إزداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، وهذا يؤدي الى زيادة في سعة الإمتزاز .

II-5-2 : تأثير المادة الممتزة :

تتأثر عملية الإمتزاز بطبيعة المادة الممتزة من حيث الخصائص الفيزيائية إذ يزداد الإمتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة، كما عملية الإمتزاز تتأثر بالخصائص الكيميائية للمادة الممتزة من وجود المجاميع الفعالة و المستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها ، فضلا عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول أقل كلما زادت سعة الإمتزاز. هذه العوامل جميعها لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفاءة الإمتزاز.

II-5-3 : تأثير درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة في كل من مدى ومعدل الإمتزاز اذي يحدث عنده الإمتزاز، إذ يزداد معدل الإمتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض الحرارة، على الرغم من ذلك فإن عملية الإمتزاز تعد عملية ناشرة للحرارة .

II-4-5 : تأثير الشدة الأيونية :

تتأثر عملية الإمتزاز بالشدة الأيونية، فقد يقل الإمتزاز أو يزداد بزيادة الشدة الأيونية الإكترووليت إلى المحلول وذلك بسبب ان الإكترووليتات أكثر ذوبانا في المذيب من جزيئات المادة الممتزة , وبالتالي سيؤدي ذلك الى زيادة الإمتزاز . كما قد تؤثر الإكترووليتات القوية على عملية الإمتزاز عن طريق تنافسها مع المادة الممتزة بالامتزاز على السطح الماز.

II-5-5 : تأثير درجة الحموضة pH :

تؤدي تغيير حموضة المحلول دور رئيسا في عملية الإمتزاز وذلك يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب. هذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات(OH-) و(H+) ونتيجة لذلك فإنها تؤثر إيجابا او سلبا على عملية الإمتزاز وتؤثر أيضا على سلوك إيزوثيرمات الإمتزاز وفي كمية او سعة المادة الممتزة على السطح الماز من مركب الى مركب اخر (P., 1989). (Adriam et al.

II-5-6 : تأثير زمن الاتزان :

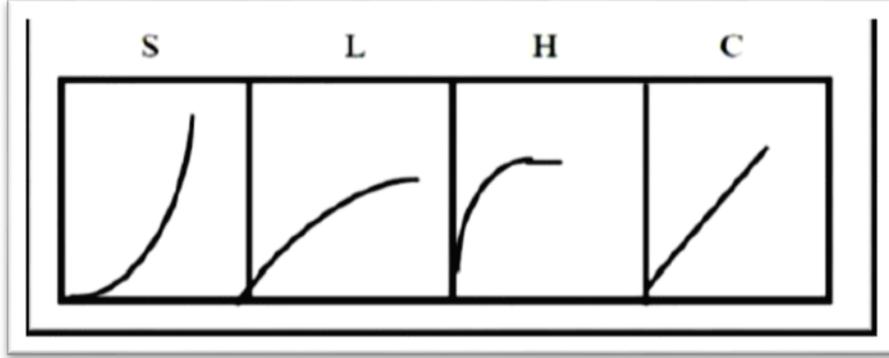
هو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة . أو بمعنى اخر هي الفترة الزمنية التي لا يوجد بعدها انخفاض في تركيز المحلول ، وهذا الوقت قد يكون ساعات أو أيام أو حتى أسابيع.

II-5-7 : تأثير تركيز المادة الممتزة :

مع زيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة ، وذلك يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة معدل انتشار وانتقال الكتلة على السطح الماء (M. Rabert Clark , 1991).

II-6: الانواع الرئيسية لإيزوتارم الامتزاز:

لا تتصرف كل أنظمة "ماز\ممتاز" بنفس الطريقة غالباً، ما يتم التعامل مع ظاهرة الإمتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الإيزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الإمتزاز بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في المذيب معين عند درجة حرارة ثابتة (العابد ابراهيم، 2015).
لقد صنف العالم Giles إيزوثيرمات الإمتزاز إلى أربعة أصناف رئيسية هي (S,L,H,C) كما موضح في الشكل التالي:



الشكل I-5: أنواع مختلفة من إيزوثيرمات الإمتزاز وفق تصنيف Giles.

حيث:

- يشير الصنف S: إلى أن المذيب قد يعاني إمتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودياً أو مائل على السطح الماز .
- أما الصنف L: فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الإمتزاز يكون أحادي الطبقة .
- ويلاحظ الصنف H : في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند إمتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات .
- يشير الصنف C: إلى حصول إمتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى . (الزهراء إسماعيل، 2017).

II-7: نماذج الإيزوتارم :

II-7-1 : إيزوثيرم لانجمير (Langmuir):

- هذا النموذج اقترح سنة 1918 استناداً للفرضيات التالية :
- السطح يكون متجانساً طاقياً .
 - كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة .
 - فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة .
 - المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها .
 - الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز .
- معادلة لانجمير تكتب كما يلي :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g) .

q_m :الكمية العظمى للامتزاز (mg/g).

C_e :التركيز عندالاتزان(mg/g).

k_L : ثابت اتزان لانجمير (l /mg).

و يمكن لقابلية الامتزاز أن تُحدّد انطلاقاً من عامل الفصل البعدي R_L حيث :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$

$R_L=0$:الامتزاز غير عكوس.

$0 < R_L < 1$:شروط الامتزاز مفضلة.

$R_L=1$:الامتزاز خطي.

$R_L > 1$:شروط الامتزاز غير مفضلة.

II-7-2: إيزوتارم فرندلش (Freundlich):

هذا النموذج اقترح سنة 1924 , حيث انه يشير إلى السطح غير متجانس أين المواقع النشطة المتكافئة طاوياً , إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للامتزاز, هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة (كمرشو عباس, 2017).

تعطى المعادلة لهذا النموذج كمايلي :

$$q_e = K_f C_e^n$$

q_e :كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_e :التركيز عند الاتزان (mg/g).

K_f ، n :ثوابت فريندليش العددية.

و بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل التالي (فرح حسين الرماحي, 2018).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

وتعطى شدة الامتزاز انطلاقا من الثابت n حيث:

نوع الإمتزاز	قيم n
الامتزاز جيد	$2 \leq n < 10$
الامتزاز ضعيف	$n \leq 1$

8-II: حركية الامتزاز:

يتم تعريف حركية الامتزاز من خلال تطور الكمية الممتزة في وقت اتصال الممتز بالماز، و بالنسبة لسرعة الامتزاز المذاب في المحلول تعتمد على العديد من العوامل نذكر منها طبيعة المازات و الممتزات و كذلك سرعة التحريك للوسط كل هذه العوامل جعلت امتزاز المادة الممتزة سريع نسبيا على المادة الصلبة الغير مسامية (B. Yassine , 2016).

هناك عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب:

1 / النموذج الحركي شبه الرتبة الأولى (Lagergren):

في هذه الحالة تكون سرعة الامتزاز تتناسب طرذا مع $(q_e - q_t)$

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

حيث أن :

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g).

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g).

K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى min^{-1}

2 / النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية :

تكون معادلة النموذج الحركي للنظام الثاني على الشكل التالي:

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

K_2 : ثابت السرعة من الدرجة الثانية لرد فعل الامتزاز و هو مكتوب على الشكل الخطي التالي :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} t$$

II-9: الدراسة الترموديناميكية :

ان الدراسة الترموديناميكية لطريقة الامتزاز تشمل على تحديد الثوابت التالية :

- ثابت الاتزان k_c :

يكتب بدلالة التركيز بالعبارة التالية:

$$k_c = \frac{C_a}{C_e}$$

C_a : تركيز المادة الممتزة على السطح عند التوازن .

C_e : تركيز المادة الممتزة عند توازن الامتزاز .

- الأنتالبية الحرة ΔG° : تفاعلات الامتزاز هي تفاعلات تلقائية لان الانتالبية الحرة سالبة

القيمة المعتمدة للانتالبية الحرة تعكس ارتفاع الألفة بين المادة الممتزة و المادة المازة

$$\Delta G^\circ (\text{Kj/mol}) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

- الأنتروبي ΔS° : الذي يعبر عن ترتيب و تعديل الجزيئات في الطور السائل على السطح .

- الأنتالبي ΔH° : الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات و السطح الماز .

III- مفاهيم عامة حول المعادن الطينية:

III-1- تعريف الطين:

اختلفت تعريفات الطين باختلاف العصور وتنوع استخداماتها، فالطين مادة عالمية لا يمكن أن تقتصر على تعريف واحد فقط، فمصطلح الطين فمصدره الكلمة اليونانية ارجيلا (argilla) أصلها ارجوس Argos وتعني

“اللون الأبيض ”، وهو لون طين الكاولين المستخدم في صناعة السيراميك على الرغم من أن معظم الطين ليس له اللون الأبيض (الزهران إسماعيل حسن ، 2017).

III - 2- مكونات الطين :

قبل وجود الطرق التحليلية المتبعة وطرق دراسة الحبيبات المتناهية الصغر كالطين لم يكن هناك اتفاق عام على طبيعة وحدات البناء الأساسية (فوزي محسن وأخرون ، 2010).

يتكون الطين أساسا من جسيمات ناعمة جدا تقاس بأبعادها بالميكرونات صفائحية الشكل من ألومينا والسيليكات مرتبطة معا بالماء .

قد بينت طرق التحليل بالأشعة السينية تباين الصفات البلورية لكل نوع فلزي منها وهي تشترك جميعا على مستوى الذري بطبقات متناوبة من السيليكات والمنيوم، أشهر الفلزات هي (الكاولينيت، الإيليت، المونتموريلونيت ... (بالخرفي وبوليفة، 2019) وبعض الشوائب أخرى تتمثل في ما يلي (Bouazza F, 2012) :

- ✓ أكاسيد وهيدروكسيدات السيليكون (الكوارتز).
- ✓ المعادن الحديدية (الهيماتيت Fe_2O_3 , الماغنتيت Fe_3O_4).
- ✓ الكربونات (الكلس $CaCO_3$, الدولميت $CaMg(CO_3)_2$).
- ✓ أكاسيد وهيدروكسيدات الألمنيوم (الجيبسيت $Al(OH)_3$).
- ✓ المواد العضوية.

III - 3- تعريف المعادن الطينية:

تؤدي تجوية التربة و عدة أنواع مختلفة من الصخور إلى تكون معادن طينية، تعتمد نوعية المعادن الطينية على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور، الأصلية، المناخ، التضاريس، النباتات، الزمن.

هذه العوامل تحدد بيئة التجوية وبالتالي نوعية المعادن

الطينية التي يمكن أن تنشأ، تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية، فهي فيلوسيليكات الألومنيوم المائية، تحتوي أحيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيزيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية، وغيرها من الكاتيونات (عطية جمال، 2018).

الجدول I-2- التمييز بين الطين والمعادن الطينية (عطية جمال، 2018).

الطين	المعادن الطينية
طبيعي	طبيعية صناعية
حبيبات دقيقة أكبر من 2 أو 4 ميكرومتر	لا يوجد معيار للحجم

تحتوي الفيوسيليكات كمكونات رئيسية	قد تشمل غير الفيوسيليكات
لدنة عند الترطيب (مع بعض الاستثناءات مثل الطين الصوان)	لدنة عند الترطيب
تتصلب بالتجفيف أو الحرق	تتصلب بالتجفيف أو الحرق

III-4: بنية المعادن الطينية.

تنتمي المعادن الطينية لعائلة الفيوسيليكات وهي عبارة عن بلورات متكونة من تكديس عدة طبقات حيث نميز لهذه البنية ما يلي:

المستويات: تتكون من ذرات مثل Mg، Al، Fe، Si، O... الخ.

الورقات: تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلة وريقات رباعية الوجوه (Tetraèdrique) أو ثمانية الوجوه (Octaèdrique).

الطبقات: تراكم عدة وريقات.

الفراغ البيئي: هو الفراغ يمكن أن يحتوي على كاتيونات أو جزيئات....

البلورات: ناتجة من تكديس عدة طبقات. (عطية جمال، 2018).

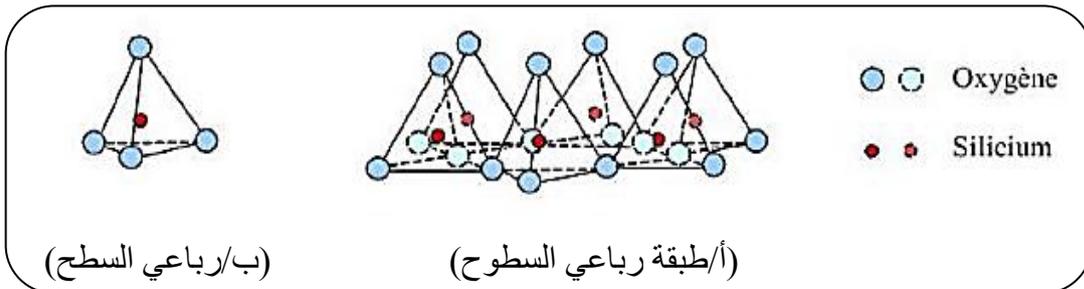
III 4-1 : الورقات :

II 4-1-1 : طبقة التتراهيدات (رباعية الوجوه) (T)

تتكون هذه الوحدة من أربع ذرات أوكسجين O_4 تحتل الأركان الأربعة وأيون السيلكون (Si^{+4}) يحتل مركز بين ذرات الأوكسجين مشكلة هرم رباعي الوجوه. ترتبط طبقات التتراهيدات المتتالية عن طريق الاشتراك في ذرات الأوكسجين القاعدية مشكلة طبقة من السيلكا (Bouzza , 2012).

ويختلف الأيون الموجود بين ذرات الأوكسجين حسب التجويف ونصف القطر الكاتيونات نجد (Si^{+4} , Al^{+2})

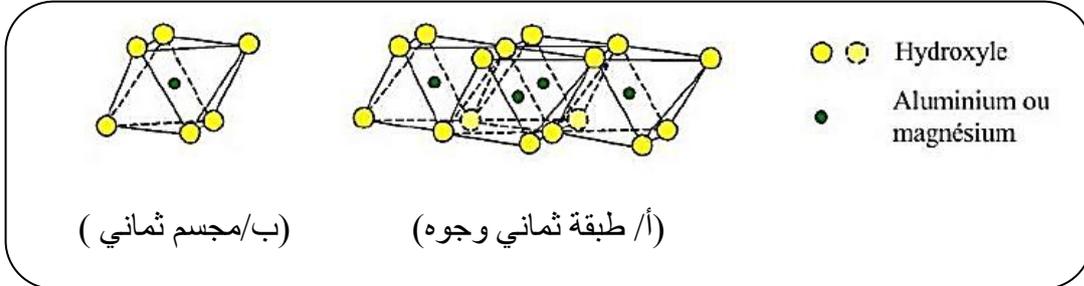
(Fe^{+3}) (Baize and al., 2013) الموضح في الشكل التالي :



الشكل I-6: طبقة رباعي السطوح.

II - 4 - 1-2: طبقة الأكتاهيدرات (ثمانية الوجوه) (O):

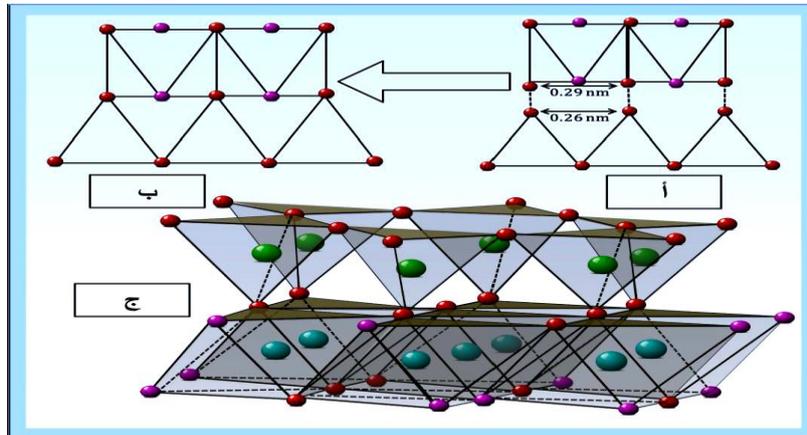
تحتوي الطبقة على الألمنيوم أو المغنيزيوم أو الألمنيوم والمغنيزيوم معا , تسمى طبقات "الألمنيوم -مغنيزيا " الثمانية . وتكون الوحدة البنائية محاطة بستة ذرات الأوكسجين لتعطي شكل ثماني الأوجه يسمى "الأوكتايد" (Scott,1980).



الشكل I-7. طبقة ثماني السطوح.

III - 4 - 2: الطبقات:

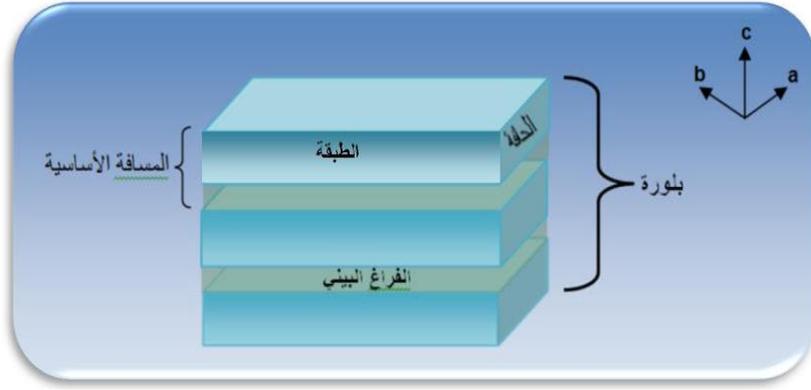
تتشكل البنية المتراسة للمعادن الطينية عن طريق تطابق عدد من الوريقات رباعية وثمانية الوجوه , حيث تحمل كل وريقة رباعية الوجوه على قممها ذرة أكسجين لديها القدرة على الإرتباط , تتجه هذه القمم نحو وريقة ثمانية الوجوه ليتشكل مستوي مشترك مع المواقع الأيونية للO, ينتج عن تراكم الطبقات فراغات بينية تحتوي على الماء وكاتيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية (F Eric,2004).



الشكل I-8: يوضح كيفية إرتباط وريقي رباعي وثمانية الوجوه.

III - 4 - 3 : البلورات:

تنتج من تكسد الطبقات لتشكيل جسيمات معدنالطينكما هو مبينفي الشكلI-9. عدد الطبقات المكدسة في جسيم واحد يعتمد على طبيعة المعادن الطينية. تتكون جسيمات الإيليت عادة من 5 إلى 20 طبقة من نوع TOT, أما في جسيمات الكاولينيت عدد الطبقات المكدسة تتراوح من 10 إلى أكثر من 200 طبقة(عطية جمال، 2018).



الشكل I-9. يوضح البنية العامة للفيلوسيليكات.

III-5-5: تصنيف المعادن الطينية :

III 5-1-1-5-1 معايير التصنيف: تصنيف المعادن الطينية يرتكز على عدة عوامل منها : نوع تجمع الوريقات (T و O) , نوع الكاتيونات في ثماني الوجوه , شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات (كاتيونات , جزيئات الماء...)(عطية جمال ، 2018).

III 5-2-5-2-5-2 تصنيف المعادن الطينية البسيطة :

يتم تصنيف المعادن الطينية حسب عدة عوامل متمثلة فيما يلي:

نوع تجمع الطبقات (T أو O)، نوع الكاتيونات في رباعي أو ثماني الوجوه، شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات (كاتيونات، جزيئات الماء...) والتصنيف الأبسط والأكثر استعمالاً هو طريقة ترتيب رباعي وثمانى السطوح

ومن هنا يمكننا تميز ثلاث أنواع من المعادن الطينية وهي كالتالي :

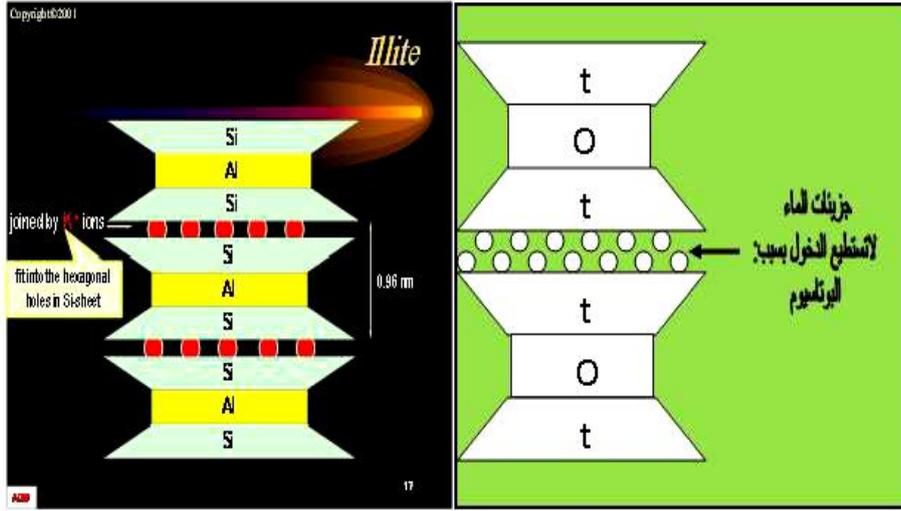
III 5-2-5-1-2-5-1 معادن TO (1/1):

يتم تشكيل هذه الطبقة من ارتباط طبقة رباعية الوجوه و أخرى ثمانية الوجوه وتكون هذه المعادن البلورية مكدسة فوق بعضها البعض ، و تتميز ببعده بلوري في حدود 7\AA ، وهذا النوع يتوافق مع مجموعة عائلة الكاولين التي تحتوي على كلا من (الكاولينيت، الديكيت، والنافيت) (N Choufa, 2012 ; G DERFAFA, 2013) .

III 5-2-5-2-2-5-2 معادن TOT (1/2):

ينتج هذا النوع من المعادن عن مجموعة من طبقة ثماني السطوح الموضوعه بين طبقتين رباعي السطوح أو يمكن القول بأن طبقة ثمانية السطوح محصورة بين طبقتين رباعية السطوح ، بحيث أن الطبقة الثانية من رباعي السطوح تكون عكس الطبقة الأولى ، هذه الطبقات الثلاث مرتبطة بذرات الأكسجين ، المعادن مع هذه البنية كثيرة جدا ، لأن البدائل شائعة في كل من طبقة رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح هذا ما يسبب

وجود الكاتيونات المؤثرة اللازمة للتحديد الشحنة الكهربائية ، و يتفاوت الفراغ المميز بين خصائصها حسب محتوى الطبقة البينية (N Choufa, 2012 ; G DERAFA, 2013) .



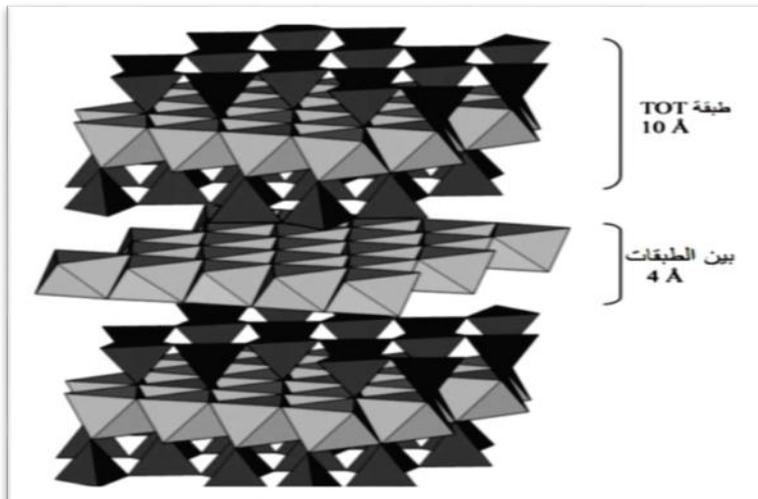
الشكل I-10: سمك الطبقة وكيفية الارتباط في معدن الإيليت.

حيث يمكن أن يتواجد هذا النوع من الطين بثلاثة حالات مختلفة :

- ✓ لوجود لاستبدال متماثل .
- ✓ الاستبدالات ثماني السطوح .
- ✓ الاستبدالات رباعي السطوح .

III -3-2-5- معادن $(1/1/2)TOT$:

وتشمل بالإضافة إلى تكوين طبقة من سلسلة $1/2$ وريقة ثمانية السطوح من نوع "بريسيت" التي تناسبها في الفراغ بين الطبقات (النوع الرابع من ورقة ثماني السطوح تتكون من الألمنيوم والمغنيزيوم أو الحديد) , المسافة بين طبقات متتالية هو 14\AA (عطية جمال، 2018).



الشكل I-11: البنية البلورية لمعدن الكلوريت .

III -6- خصائص المعادن الطينية (N. Choufa, 2012):

للمعادن الطينية خصائص خاصة جدا ويعود ذلك الحجم الصغير التي تتمتع به, و هيكل الجسيمات المتميز وشحنتها سالبة .

- ✓ التبادل الكاتيوني .
- ✓ المساحة السطحية.
- ✓ القدرة على امتصاص الماء و الانتفاخ .

III -1-6- التبادل الكاتيوني (CEC):

يتم تعريف قدرة تبادل الكاتيونات CEC على أنها التركيز الكلي للمواقع السطحية المتاحة للكاتيونات . حيث المبدأ العام لتقييم CEC هو قياس إجمالي لكمية الكاتيون المؤشر الذي تم إدخاله بشكل زائد في تعليق الطين، غالبا ما يتم إجراء هذا القياس عند درجة الحموضة الثابتة (pH ثابت) نظرا لأن CEC يعتمد أيضا على الرقم الهيدروجيني (G. Derafa , 2007) .

III -2-6- المساحة السطحية :

تشمل المساحة الكلية للطين على سطح خارجي يسهل الوصول إليه , و سطح داخلي يتوافق مع تلك التي طورتها المساحة البيئية خلال التمدد .

تتميز المعادن في عائلة " Smectite " بمساحة كبيرة جدا مقارنة بأنواع الطين الأخرى بسبب خصائص التورم. يمكن أن تصل إلى 800 m² إذا كانت الجزيئات رطبة بالكامل (Y. Gerasimov,1974).

III -3-6- القدرة على امتصاص الماء و الانتفاخ.

عموما تتمتع جميع أنواع الطين بالقدرة على الاحتفاظ بجزيئات الماء في الفضاء البيئي "Sectitesm" التي تسبب تباين في أحجامها وتسبب انتفاخها.

تجدر الإشارة الى أن انتفاخ الطين يعتمد أيضا على تركيبته لأن هذه المواد تتكون من معادن طينية ومعادن أخرى مرتبطة بها.

يلعب ملمس الطين أيضا دورا رئيسيا في عملية التوسع هذه، بالنسبة لطين الطبيعي ترتبط هذه الخاصية أيضا بموقع أخذ العينات وفقا لتكوينه وبيئاته التدريبية.

المعادن المنتفخة لديها بنية أساسية، هذه المسافة متغيرة تبعا لحالة الماء المسؤول على زيادة الحجم الى حوالي 95%، بالإضافة اللا ذلك هناك معادن كينية تحتوي على ماء ممتص لكن ليس لها خاصية الانتفاخ مثل الطين

الليفي (T.Daoud, 2007).

III -7- أهمية الطين واستعمالاته.

للطين أهمية كبيرة في حياتنا اليومية من عدة نواحي و تكمن هذه الأهمية في استعمالاتها المتعددة و المختلفة منها (F.Hemot, 2016)

- ✓ مبيض ومطهر للملابس والأقمشة .
 - ✓ تنقية المياه والزيوت .
 - ✓ تستعمل كعلاج مضاد
 - ✓ إزالة المواد العضوية و المعادن الثقيلة من المياه.
 - ✓ تصنيع السيراميك و العظام الاصطناعية.
 - ✓ له قدرة عالية على الإدمصاص.
 - ✓ علاج الأمراض الداخلية والخارجية (مكافحة مسببات الأمراض المختلفة, فعاليته في طرد العديد من السموم متواجدة داخل الجسم , تهدئة الالتهابات الجلدية , استخدامه كقناع طيني على الجلد , تعزيز عملية الهضم)
- (Regina, 2012).

IV- مفاهيم عامة حول السليلوز :

IV-1- تمهيد :

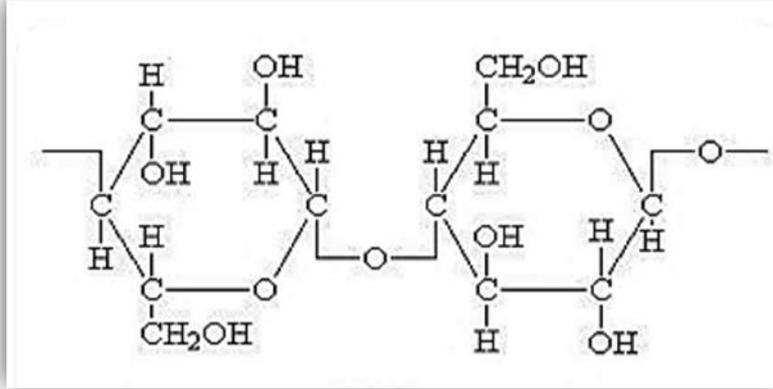
يعتبر السليلوز من أوفر المركبات الكيميائية على وجه الأرض وأكثرها رواجاً , ففي عام 1838 أطلق العالم " أنسيلم باين" (Anselme Payen) عليه هذا الاسم (السليلوز) , حيث يشكل قرابة 33% من بنية النباتات, ففي نبات كالقطن يمثل 80% من بنيته, و 50% في الخشب. ويشكل المادة الخام الأساسية في كثير من الصناعات المختلفة, و للسليلوز مصادر الطبيعية منها : الألياف النباتية والتي ينتج منها مليارات الأطنان سنوياً عن طريق التركيب الضوئي, و بعض المتعضيات لبحرية مثل "تونيكاتا"(Tunicata) أما المصادر الأخرى الوفيرة و الغير مستخدمة الى حد كبير للسليلوز هي المخلفات الزراعية التي يتم الحصول عليها بتكلفة منخفضة و الكمية الكبير (N.Shiyama and al , 2002 ; B . L .Peng and al , 2016)

IV-2- تعريف السليلوز (Cellulose) :

هو عبارة عن سكر معقد , ويعتبر المركب الأساسي في الخلايا النباتية وبالذات في جدار الخلية النباتية, وهو كذلك موجود في جميع أنسجة النباتات, حيث يعتبر على أنه مادة كربوهيدراتية تتكون من وحدات الجلوكوز المرتبطة مع بعضها طولياً برابطة تسمى "beta 1_4glycosidic" لتكوين سلاسل طويلة. حيث تختلف عدد وحدات الجلوكوز في السلسلة وكذلك الوزن الجزيئي باختلاف نوع النبات (أحمد فتحي سيد أحمد , 2002).

أما كيميائياً فإن السليلوز مستقر جداً وبوليمر غير قابل للذوبان في الماء , ليس له طعم , عديم الرائحة, محب للماء, وفي معظم المذيبات العضوية حلزوني, وهو قابل للتحلل البيولوجي. مادة شديدة البلورية يصعب تذويبها في مذيبات عضوية مشتركة. هذه الخاصية تخدمها كمادة هندسية (A. Hebeish , T. J. Guthrie , 2012). تعد قابلية ذوبان هذا البوليمر والمرونة معايير مهمة جداً للمواد المستخدمة في الصيدلة. ولتلبية هذه المعايير,

يعد التعديل الكيميائي للسليولوز أمراً أساسياً بحيث يمكن تحويله إلى مشتقات قابلة للذوبان في الماء. إن كون البوليمرات الطبيعية والسليولوز ومشتقات السليولوز معترف بها عموماً على أنها مواد غير سامة آمنة، غير مسرطنة، متوافقة حيويًا، ولا تضر بأي شكل في البيئة البيولوجية، وبسبب ذلك اكتسب السليولوز قبولاً واسعاً في الاستخدامات الطبية وكذلك في الاستخدامات الصيدلانية والتجميلية والغذائية والتعبئة والتغليف (Y. Fuad , 2009) . A. Salameh , 2009)



الشكل I-12: الصيغة الكيميائية للسليولوز

IV-3- خصائص السليولوز (زينب أحمد أحمد صالح، 2002) :

IV-3-1. الخصائص الكيميائية :

تحدد الصيغة الجزيئية للسليولوز خواصها الكيميائية الفريدة نذكر منها:

- ✓ لديه مقاومة عالية للحرارة، حتى عند 200°C .
- ✓ ليس لديه قابلية للذوبان في الماء .
- ✓ يحدث اشتعال ذاتي عند درجة حرارة 420°C .
- ✓ يحتفظ بهيكله ولا يتم تدميره.
- ✓ يتحول إلى نترولسليولوز في عملية الأسترة مع حمض الاستيك.

IV-3-2. الخصائص الفيزيائية :

- ✓ يمتلك السليولوز قوة ميكانيكية كبيرة
- ✓ و لديه مرونة عالية أيضاً.
- ✓ يعد السليولوز من أكثر مواد العزل الصديقة للبيئة.

IV-4 - الأهمية البيولوجية للسليولوز:

تزيد الألياف السليولوزية من قوة السيقان والجذور والأوراق لأنواع عديدة من النباتات. ويصنع النبات السليولوز من الجلوكوز - وهو سكر ينتجه النبات في البداية من ثاني أكسيد الكربون والماء عن طريق عملية تعرف بالتركيب الضوئي. ويتكون السليولوز من جزيئات جلوكوز مُتصلة في سلاسل طويلة تُسمى البوليمرات. ويشبه تركيبها الكيميائي تركيب النشويات - أحد بوليمرات الجلوكوز، إلا أن جزيئات الجلوكوز في السليولوز تتصل بعضها ببعض بشكل مختلف عن النشويات.

تعد الخضراوات التي تتكون من السيقان والأوراق مثل الكرّفس والسبانخ أكثر الأطعمة غنى بالسليولوز. ولا يستطيع الجسم البشري هضم السليولوز غير أنه يعمل على حفز الأمعاء للمساعدة في عملية التخلص من الفضلات (مصطفى فواز شحنة ، 2012) .

IV - 5 - أهم مشتقاته :

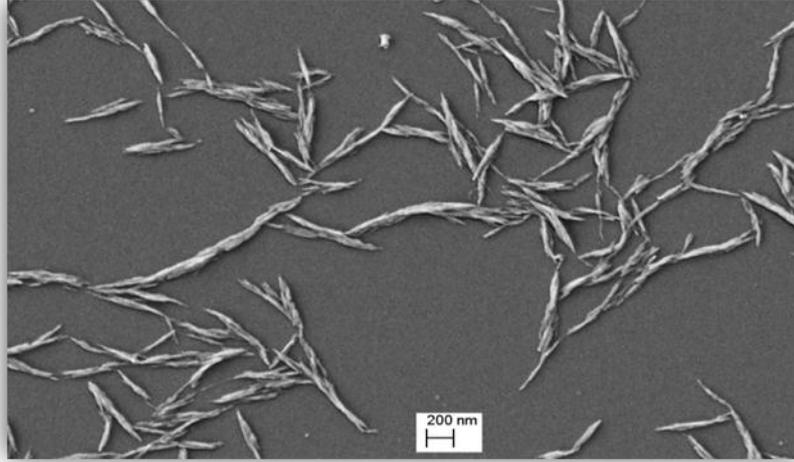
IV - 5 - 1 - السليولوز النانو بلوري (Nanocrystalline Cellulose):

مختصره NCC هو عبارة عن هلام مائي ذو لون ابيض , تبلغ كثافته $1,04 \text{ g/cm}^3$, و تصل درجة حرارة التحلل الاولي الى 285°C . يتم الحصول عليه سواء من التحلل المائي الحمضي (l' hydrolyse acide) أو المعالجة الميكانيكية لألياف السليولوز , حيث تبلغ طول البلورات السليولوزية الى $(100-200) \text{nm}$ و عرضها الى $(5-20) \text{nm}$

يمتلك السليولوز العديد من المزايا أهمها : البعد النانوي الدقيق , مساحة السطح العالية , الخصائص البصرية الفريدة , إنخفاض في السمية , التحلل البيولوجي , الخصائص الريولوجية... الخ .

يستخدم السليولوز النانو بلوري في العديد من المجالات منها :

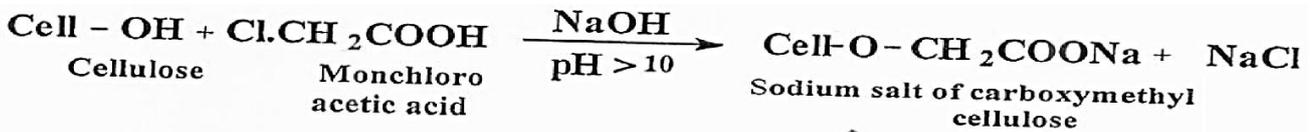
- ✓ مجال الطب الحيوي .
- ✓ تستخدم الالياف النانو بلورية للسليولوز كأغشية ترشيح.
- ✓ تستعمل في صناعة الأجهزة المرنة الشفافة مثل الكاميرات الرقمية و الشاشات المسطحة.
- ✓ كما يستخدم نانو سيليلوز جنباً إلى جنب مع البوليمرات فائقة الامتزاز أو الهياكل الماصة.



الشكل I-13: السليلوز النانو بلوري

IV - 5-2- :كربوكسي ميثيل سليلوز (Carboxy methyl cellulose) :

مختصره CMC حيث ترتبط زمر CH_2COOH بموحدات الجلوكوز في سلسلة السليلوز من خلال "رابطة إيتيرية" وزنه الجزيئي يراوح بين 21000 و 500000. وبما أن التفاعل يجري بوسط قلوي فالنتاج يكون ملح الصوديوم للحمض الكربوكسيلي ($\text{R-O-CH}_2\text{COONa}$) كما يلي :



و على عكس السليلوز فإنه قابل للذوبان في الماء (20 ملغ / مل) أما ذوبانه في المذيبات العضوية فهو غير قابل للذوبان في الميثانول والإيثانول وإيثر الإيثر والأسيتون والكلوروفورم وكذلك في البنزين.

يحتوي كاربوكسي ميثيل سلولوز على العديد من الاستخدامات والتطبيقات بسبب طابعه المحبب وقدرته على الجمع بين العديد من المركبات. من بين استخداماته ما يلي:

- ✓ يتم استخدامه كمثخن ومثبت للطعام. بالإضافة إلى ذلك ، يتم استخدامه كألياف غذائية ومستحلب.
- ✓ يستخدم كذلك في علاج جفاف العين.

IV - 5-3- السليلوز الميكرو بلوري (Microcrystalline Cellulose):

مختصره MCC وهو سلولوز بنيته المجهرية (الميكروسكوبية) مؤلفة من ميكرو بلورات متصلة بعضها ببعض بسلاسل جزيئية. وتعتمد طريقة الحصول عليه على كسر شبكة البلورات الميكروئية بالتحلل بالماء بوسط حمضي، ثم فصل هذه البلورات بخضها آلياً. يراوح حجم البلورة بين (2.5 - 500 nm).

يستخدم السليلوز الميكرو بلوري كعامل مضاد للتكتل، بديلاً للدهون، مستحلب، موسع، وعامل تضخيم في إنتاج الغذاء. ويستخدم الشكل الأكثر شيوعاً في مكملات الفيتامينات أو الأقراص.

IV -6- العوامل التي تؤثر على تحلل السليلوز :

هناك عدد من العوامل البيئية التي تتحكم في معدل تحلل السليلوز:

- درجة الحرارة
- التهوية
- الرطوبة
- رقم الأس الهيدروجيني
- وجود أنواع أخرى من الكربوهيدرات
- التغيير في الخواص الكيميائية و الفيزيائية في الوسط يؤدي الى تغيير في التركيب الميكروبي أو نشاط الميكروبات في التحليل

IV -6-1- مستوى النيتروجين الميسر :

تعمل اضافة النيتروجين المعدني بالعمل على التسريع في عملية تحلل السليلوز , حيث أنه كلما زادت كمية النيتروجين المضافة في السليلوز زاد معدل تحلله حتى تبلغه النسبة الى جزئ واحد من النيتروجين المعدني لكل 35 جزء من السليلوز تقريبا .

يتم قياس مقدار النيتروجين الميسر في التربة عن طريق تقدير CO_2 المنطلق نتيجة معاملة التربة بالسليلوز.

IV -6-2- درجة الحرارة :

تعمل درجات الحرارة الدافئة على التسريع في سرعة تحلل السليلوز بسبب تأثيرها على نشاط الأنزيم .

IV -6-3- التهوية :

لوجود الأكسجين أثر كبير في عملية تحلل السليلوز حيث أنه كلما زادت نسبة الأكسجين في الأوساط البيئية كلما كان التحلل أحسن و أسرع .

أما بالنسبة للأوساط اللاهوائية (نسبة الأكسجين ضئيلة) فهي مناسبة للبكتيريا , لكنها أقل تأثيراً مقارنة بالوسائط الهوائية .

IV-4-6- الرطوبة :

تعمل الرطوبة على الزيادة في نشاط البكتيريا اللاهوائية المحللة للسليولوز , و بالمقابل تقل أعداد الفطريات و الاكتينوميستات المستخدمة للسليولوز .

أما عندما تكون نسبة الرطوبة متوسطة فهي مناسبة لنمو البكتيريا الهوائية و الفطريات المحللة لسليولوز .

IV-5-6- رقم الأس الهيدروجيني :

لمعدل الحموضة (pH) علاقة عكسية مع معدل تحلل السليولوز حيث أنه يصبح أسرع بانخفاض رقم الأس الهيدروجيني .

أما في الوسط البيئي معتدل الحموضة فان هناك العديد من من الكائنات الدقيقة القادرة على النمو و انتاج الأنزيمات المناسبة لتحليل السكريات تحليل مائي .

IV-6-6- ميكروبات تحلل السليولوز :

تعتبر البكتيريا عاملا رئيسا في تحلل السليولوز بالأراضي الجافة , أما بالنسبة للأراضي الرطبة فيرجع سبب ذلك بوجود الفطريات .

IV-7- استخدامات السليولوز:

✓ طبيا :

له دور مهم في مختلف التطبيقات الصيدلانية والتقنية الحيوية و التطبيقات الطبية لأنها غير سامة والمواد المتوافقة حيوياً مثل :

تضميد الجروح ، هندسة الأنسجة ، نظام توصيل الأدوية التي يمكن التحكم فيها ، تنقية الدم ، مضادة للميكروبات . على الرغم من أن الاستخدام الأساسي لأغشية السليولوز كان لأغراض التغليف ، فقد وجد أيضاً تطبيقاً في علاج الفشل الكلوي ، غسيل الكلى ، بديل الجلد المؤقت ، حاجز الالتصاق بعد الجراحة ، وكمواد استزراع للخلايا

الكبدية (Wang et al., 2008) .

✓ صناعياً:

- يكون السليولوز نحو 42% من الخشب الذي يُستخدم في المباني والأثاث ومئات الأشياء الأخرى.
- ويحتوي القطن على 95% من السليولوز وهو أكثر الألياف استخداماً في صناعة المنسوجات.
- يستخدم لصناعة المتفجرات عالية القدرة (البارود اللا دخاني)
- يدخل في صناعة الدهان و المواد البلاستيكية.
- تُستخدم ألياف السليولوز أيضاً في ترشيح السوائل .

- كما يحتوي الورق أيضاً على نسبة عالية من السليلوز. وأرقى أنواع الورق جودة هي المكونة من السليلوز النقي
✓ غذائياً
- يضاف السليلوز البلوري إلى بعض الأطعمة للحد من القيمة الحرارية.
- يستعمل كمكثفات ومثبتات في الأطعمة المصنعة.
- تُستخدم ألياف السليلوز أيضاً في ترشيح السوائل.

الجزء التطبيقي

الفصل الثاني:

الطرق والأجهزة المستعملة

I-تمهيد :

الهدف من هذه الدراسة هو تتبع امتزاز صبغة أزرق الميثيلين MB على طين الإليت- كاولينيت (بعد تنقيته عبر مرحلتين للحصول على عينة ذات قطر اقل من $2\mu\text{m}$) و كذا إمتزازها على السليلوز بعد معالجته ليصل إلى رتبة النانوبلوري (NCC) و تسجيل القيم المثلى لبعض العوامل الحركية (التركيز , زمن التلامس , درجة الحرارة) كما قمنا بدراسة إيزوتارم الامتزاز و كذا حساب الدوال الترموديناميكية للعينة .

II-الطرق و التقنيات المستخدمة لإستخراج المادة المازة:

II-1-الطين :

II-1-1-الموقع الجغرافي للعينة المستخدمة:

أخذت عينة الطين من منطقة سيدي راشد ببلدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي والموضحة في الشكل التالي :



الصورة II-1:موقع أخذ عينة الطين.

II-1-2-تحضير العينة:

من اجل استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم استعمال طريقة الماصة و هي طريقة متفاعليها و التي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stocks)،وتعتمد في

أساسها العملي على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن اللازم (t) لسقوط حبيبة ما (s) على عمق L باستخدام قانون ستوكس .

$$t = \frac{L}{36000 \times r^2}$$

حيث:

t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (Sec) .

L: عمق سقوط الحبيبة من السطح بوحدة (cm) .

r: نصف قطر الحبيبة بوحدة (cm) .

بعد حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة قطرها $1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$ على عمق 10cm هو 7h و 43min ومنه فإن الحبيبات ذات القطر $2\mu\text{m}$ فما اقل تبقى عالقة في 10cm العلوي للمحلول (عطية جمال , 2018) .

II-1-2-1-الأدوات والأجهزة :

- ماء أكسجيني (H_2O_2) (6%): يحضر بتمديد (H_2O_2) (30%).
- محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) (1N) : يحضر بتخفيف 80 مل من الحمض المركز في لتر ماء مقطر.
- محلول كالجون ($(NaPO_3)_6$) بتركيز (5%) : يحضر بإذابة (5g) منه في (100ml) ماء.
- محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) (P= 98%) .
- جهاز الرج المغناطيسي طراز (HANNA).
- جهاز الطرد المركزي طراز (Hettich).
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ميزان الكتروني حساس.
- فرن (Etuve) طراز (J.P.SELECTA,s.a.) .
- كأس بيشر (250، 500، 1000)ml عمود مدرج (100ml)، ماصة.
- خرطيش تصفية تجارية مصنوعة من (polypropylene) الشيفرة (A4260270P).

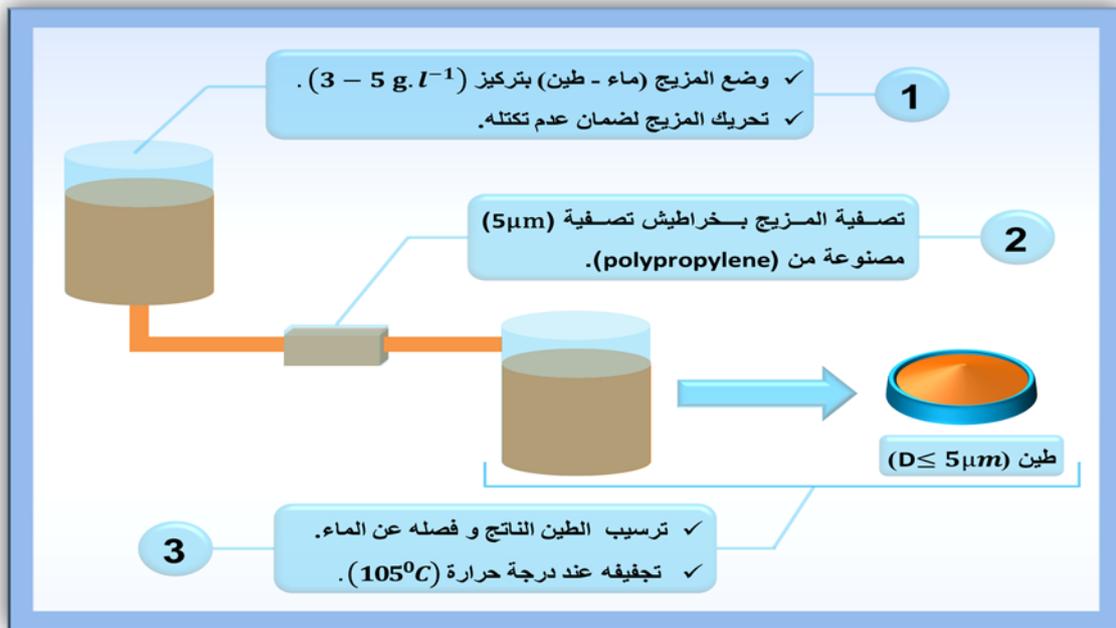
II-1-2-2-1-2-طريقة العمل:

في تنقية الطين المدروس تم المرور بمرحلتين أساسيتين حيث قمنا بإجرائها في مخبر الكيمياء لكلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح.

II-1-2-2-1-1-مرحلة التنقية الاولية:

هذه المرحلة هدفها فقط التخلص من جميع المركبات الأكبر من $5\mu\text{m}$.

-تم إذابة 10g من الطين الخام في الماء ثم يمرر على خرطوشة قطرها $5\mu\text{m}$, نترك الطين المتحصل عليه يركد بعد ملاحظة الفصل التام للماء عن الطين بالعين المجردة يسحب الماء الشفاف ويجفف الطين عند 105°C كما هو موضح في الشكلالتالي (عطية جمال , 2018).



الشكل II-1: الخطوات التجريبية للمرحلة الأولى من التنقية.

II-1-2-2-1-2-مرحلة التنقية الثانوية:

- تم وزن (20g) من الطين الجاف المتحصل عليه ووضعه في بيشر ثم يضاف له ما بين $(50 - 60) \text{ ml}$ من الماء الأكسجيني (6%) ، مع الرج جيدا لمدة $(5 - 10) \text{ min}$ وذلك من أجل نزع المواد العضوية.

- يوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة (80°C) لمدة (15min) مع الرج، حيث يحدث جراء أكسدة المادة العضوية فوران وانطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون.ويدل توقف الفوران على إنهاء التفاعل.
- يترك البيشر حتى يبرد ويضاف له ml (25) من حمض الهيدروكلوريك (1N) للتخلص من كربونات الكالسيوم (CaCO_3).
- يخفف المزيج بالماء المقطر حتى ml 250 مع الرج لمدة تزيد عن ساعة لزيادة التفاعل. ويترك بعدها لمدة معينة من أجل فصل الطبقة المائية عن الطين ثم تعاد العملية 3مرات بهدف التخلص من الكلوريدات.
- يضاف ml 8 من المحلول المفرق كالجون (هكسا ميتا فوسفات الصوديوم $(\text{NaPO}_3)_6$) للبيشر مع إتمام حجمه (الي $1000ml$) ماء مقطر مع الرج لمدة $10min$ ، يترك المزيج لمدة $7h43min$ مع الحرص على عدم تحريك البيشر.
- بعد انتهاء الزمن اللازم بواسطة ماصة يتم سحب المزيج على عمق 10 cm وتميره على غربال ذو مسامات 2μ باستخدام جهاز الطرد المركزي ب rpm (4500)، تغسل العينة 3-4 مرات للتخلص من الكلوريدات يستدل على ذلك بنترات الفضة (AgNO_3) يتشكل راسب أبيض. يتم تجفيف الطين في فرن عند درجة حرارة 105°C (جمال عطية، 2018).



الشكل-II-2: الخطوات التجريبية للمرحلة الثانية من التصفية



الصورة-II-2 : بعض مراحل تصفية الطين



الصورة-II-3: الشكل النهائي للطين ($2 \mu\text{m}$)

II-2- السليلوز :

II-2-1- مصدر السليلوز المستخدم :

إعتمدنا في هذا العمل التطبيقي على النفايات الورقية كمصدر لإستخراج السليلوز ليتم بعدها معالجته ليصل لرتبة النانو , و ذلك لأنه يعتبر المادة الخام الأساسية المكونة للورق خاصة المقوى , و كذا لأثره الإيجابي على البيئة.

II-2-2- تحضير عينة من السلسلوز النانو بلوري NCC :

II-2-2-1- المواد والأجهزة المستعملة:

- جهاز الرج المغناطيسي
- جهاز الطرد المركزي
- فرن (Etuve)
- انبوب غسيل الكلى (12-14 KDa)
- كاس بيشر (25 - 50 – 100)ml
- ميزان حساس
- ورق نفايات
- مذيب عضوي 30% (كلوروفورم 70% , ثنائي مثيل سلفوكسيد)
- حمض هيدروكسيد الصوديوم NaOH (10%)
- حمض الكبريت H₂SO₄ (64%)

II-2-2-2- البرتوكول التجريبي:

- قمنا بغمر 5g من نفايات الورق في ماء الصنبور طوال الليل.
- تم تفتيت الورق ووضعه في مذيب عضوي عبارة عن (كلوروفورم 70% , ثنائي مثيل سلفوكسيد 30%).
- يتم رج المحلول في جهاز الرج المحضر لمدة 3 ساعات في درجة حرارة الغرفة.

- وضعنا المحلول في مجفف لمدة 24 ساعة وذلك لتجفيف العينة.
- اضفنا للورق المجفف حمض هيدروكسيد الصوديوم **NaOH** ذو نسبة تركيز 10% اي (1 صلب الى 9 سائل) وذلك قصد ازالة الشوائب وتضخيم الياف السيليلوز.
- بواسطة جهاز الرج المغناطيسي تم مزج المحلول لمدة 3 ساعات مستمرة عند درجة حرارة الغرفة ثم يجفف عند 50°C لمدة 6 ساعات.
- نأخذ 1g من نفايات الورق المتحصل عليها بعد التجفيف ونضيف لها تدريجيا 20ml من H_2SO_4 ذو نسبة 64% صلب الى سائل) وذلك تحت التحريك المستمر بسرعة 350 rpm وعند درجة حرارة 45°C لمدة ساعة كاملة ثم اخمد التفاعل بالماء المقطر.
- تم الحصول على طاف الحمض بعد فصله بواسطة جهاز الطرد المركزي عند 13000 rpm وذلك لمدة 10 دقائق.
- تم تكرار العملية عدة مرات حتى بلغ الرقم الهيدروجيني للطاق $\text{pH}=5$ و اصبح عكرا ثم غسل المعلق النهائي باستخدام أنبوب غسيل الكلى (12-14 KDa) لمدة 3 أيام.
- وضع المعلق في حمام مائي مثلج لتجنب ارتفاع درجة حرارته لمدة 30 دقيقة ثم احتفظ به في الثلاجة عند 20°C لمدة 24 ساعة لتجميده والحصول على مسحوق **NCC** .



الصورة-II-4 : بعض مراحل إستخراج السليلوز



الصورة-II-5: الشكل النهائي للسليلوز النانوبلوري NCC

III-تحضير المحاليل:**III-1-تحضير محلول أزرق الميثيلين الأم:**

يتم في هذه التجربة تحضير محلول أزرق الميثيلين بتركيز 500mg/l وتحديد المنحنى القياسي.

III-1-1-الأدوات و الأجهزة المستعملة:

- صبغة أزرق الميثيلين.
- ماء مقطر.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الأشعة فوق البنفسجية -المرئية UV.
- حوالة عيارية 250 ml.
- بيشر.
- ميزان حساس.

III-1-2- طريقة تحضير المحلول :

-توزن 250mg من صبغة أزرق الميثيلين MB، يضاف لها حجم 500ml ماء مقطر مع رجه لمدة 5-10min تحت التسخين لتأكد من ذوبان الصبغة.

ثم تم تحديد الطول الموجي الأعظمي و ذلك بتمرير محلول أزرق الميثيلين في جهاز UV لقياس طيف الامتزاز في المدى المرئي (380- 750 نانومتر).



الصورة -II-7: محلول أزرق الميثيلين المحضر



الصورة-II-6: مسحوق أزرق الميثيلين

III-2- تحديد المنحنى المعايرة:

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية احادي الشعاع من النوع (Scan 800VSpectro) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max}=665nm$ وتغيير التركيز الابتدائي , نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة .

- مبدأ عمل جهاز الأشعة البنفسجية -المرئية:

يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة البنفسجية -المرئية *UV – visible* على حقيقة أي محلول ملون يعبره شعاع من ضوء يمر بجزء بسيط من الضوء الساقط , و كمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المرغوب كما هو موضح في قانون بير-لامبير (Guesmia Souad , 2015).

$$A=(I/I_0)= \epsilon. L. C$$

حيث:

A: الامتصاصية.

I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة

I₀: شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساقط

ε: معامل الامتصاصية الجزيئي ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)

L : سمك الخلية المرجعية

C : تركيز المحلول (mol/l).



الصورة -II-8: جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية *UV – visible*

III-3-تعيين ايزوثيرم الامتزاز والنسبة المئوية للإمتزاز:

لإيجاد قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة (سواء بالطين الإلييت أو بواسطة السليلوز النانو بلوري NCC) بالرجوع إلى منحنى المعايرة حسب المعادلات الآتية :

$$Q_e = \frac{V_{sol} \times (C_i - C_e)}{m} \quad \text{Adsorption} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100\%$$

Q_e : السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g).

C_i : التركيز الابتدائي للصبغة (mg/l).

C_e : التركيز النهائي للصبغة (mg/l).

V_{sol} : حجم محلول الصبغة (ml).

m : كتلة المادة المازة (طين /NCC) (mg).

ثم نقوم برسم العلاقة بين C_e و Q_e وكذلك العلاقة بين $\log C_e$ و $\log Q_e$ للتطبيق في المعادلة الخطية Freundlich و Langmuir على الترتيب:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

وعند رسم $\ln Q_e$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم له ميل $\frac{1}{n}$ الذي يكون مقياسا لشدة الإمتزاز أما تقاطع $\ln Kf$ فيعتبر مقياسا لسعة الإمتزاز (بشائر كاظم, 2011).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max} \times k_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

حيث k_L ثابت Langmuir و q_{max} تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها برسم $\frac{C_e}{Q_e}$

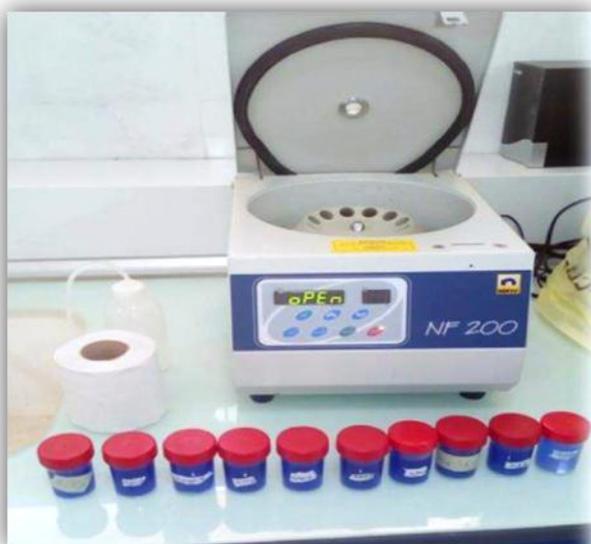
مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{1}{q_{max}}$ و تقاطعه $\frac{1}{q_{max} \times k_L}$ (ن انويجيو و ن ايدر، 2017).

IV-معالجة محلول الصبغة بالمادة المازة:

IV-1- البروتوكول التجريبي الخاص بطين الإليت كمادة مازة:

IV-1-1-دراسة تأثير التركيز:

من أجل دراسة التركيز، تم تحضير محاليل ذات تراكيز مختلفة لـ MB من (10-120 mol/l)، بحجم 100ml و إضافة إليها 100 mg من الطين، يتم رج العينات في درجة 500rpm لمدة 90min في درجة حرارة الغرفة 17°C . يتم قياس الامتصاصية بعد فصل الطين بواسطة الطرد المركزي بسرعة 3000rpm لمدة 10min.



الصورة-II-10: العينات بعد الطرد المركزي



الصورة-II-9: العينات قبل الطرد المركزي

IV-1-2-دراسة تأثير زمن الاتصال:

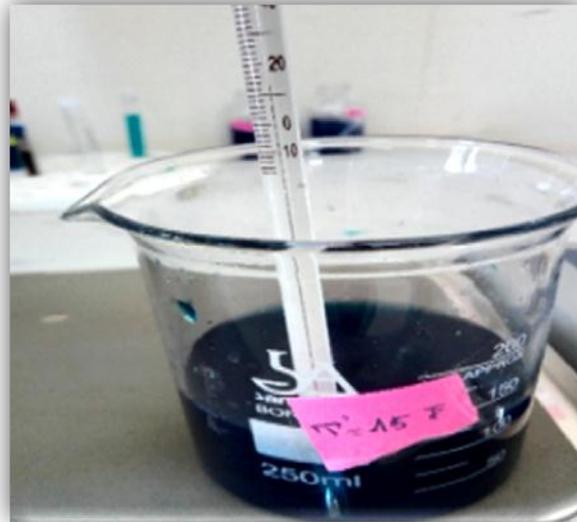
تم دراسة تأثير زمن التماس على نسبة الإمتزاز لصبغة Bleu Méthylène حيث استعمل محلول تركيزه (70mg/L) وبحجم 100ml و رجه لفترات زمنية مختلفة تراوحت ما بين (30_90 min).



الصورة-II-11: العينات بعد الطرد المركزي.

II-1-3-دراسة تأثير درجة الحرارة:

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية إمتزاز صبغة Méthylène Blue حيث استعمل محلول ذو تركيز 70 mg/L و 100mg من الطين وتم رجه لمدة 60 min , وأجريت الدراسة في درجات حرارة تراوحت ما بين (55.2 -14.5C°).



الصورة -II-12: إحدى العينات تحت تأثير الحرارة

2-IV-البرتوكول التجريبي الخاص بالسليولوز النانو بلوري (NCC) كمادة مازة:

1-2-IV-دراسة تأثير التركيز:

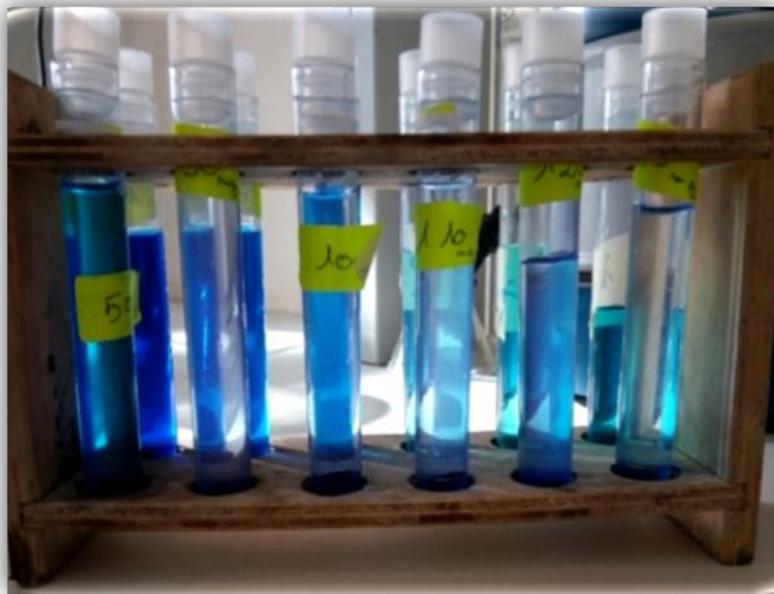
من أجل دراسة تأثير التركيز، تم تحضير محاليل ذات تراكيز مختلفة ل MB (100 – 200 – 400)mg/l. نقوم بأخذ بحجم 100ml ونضيف لها 0,25 g من المادة المازة (NCC) ثم نرج في حمام مائي عند 30°C , نقوم بأخذ العينات عند فترات زمنية مختلفة تتراوح بين (30–300) min ليتم بعد ذلك فصلها بجهاز الطرد المركزي .



الصورة -II-13: العينات بعد الطرد المركزي.

IV-2-2- تأثير زمن الاتصال:

تمت دراسة تأثير زمن الاتصال حيث قمنا بتحضير عدة عينات تحتوي كل منها على 0,25g من مادة المازة و 100ml من MB المحضر سابقا ذو التركيز 200mg/l ، وخضعت هذه العينات لعملية الرج لفترات زمنية مختلفة (30-300) min ليتم فصلها بعد ذلك بواسطة جهاز الطرد المركزي.



الصورة -II-14: العينات بعد الطرد المركزي

IV-2-3- تأثير درجة الحرارة :

من أجل استكمال الدراسة لامتناز MB بواسطة NCC قمنا بفحص الايزوتارم في درجات حرارة مختلفة للإمتزاز.

لهذا أعدنا محاليل مختلفة الحرارة ($30,45,60^{\circ}\text{C}$) بتركيز 200 mg/l وحجم قدره 100ml مع اضافة 0,25g من NCC ونترك المحاليل لفترات زمنية مختلفة تتراوح من (30-300)min مع الرج المستمر.

يتم الطرد المركزي للمحلول عند 4500 rpm لمدة 5min لفصل الممتزات في المادة الطافية MB .



الصورة-II-15: العينات تحت تأثير الحرارة

الفصل الثالث:

النتائج ومناقشتها

I-خصائص الطين المدروس:

تم تلخيص الخواص الفيزيائية والكيميائية لطين المدروسة في الجدول الموالي (Atia Djamel et al, 2018)

جدول-III-1: الخصائص الفيزيوكيميائية للطين المدروس

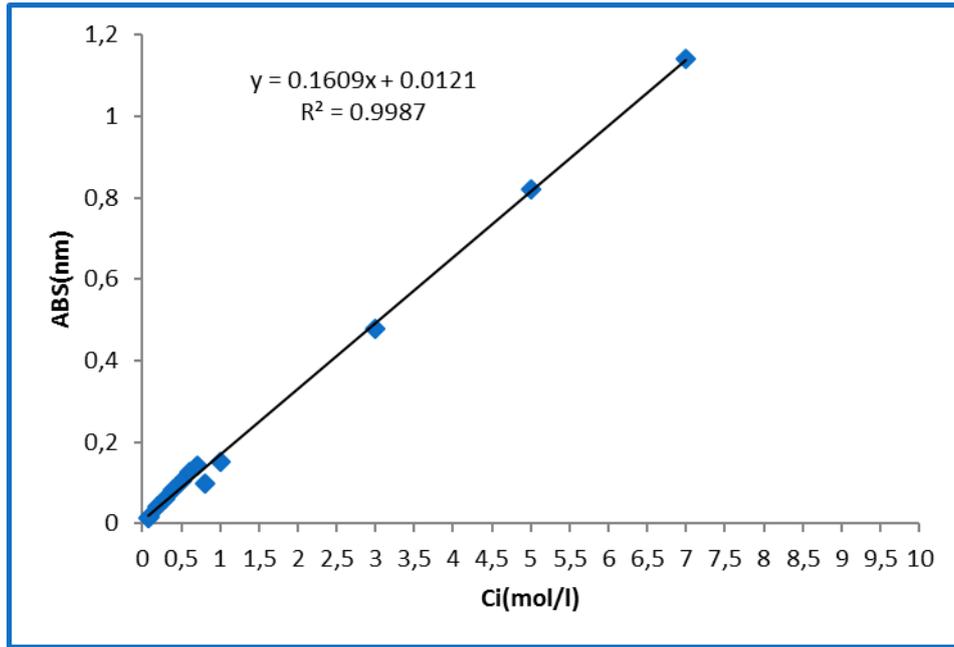
62	الإيليت	المكونات (%)
27	الكاولينيت	
11,10	الكوارتز	
97,54	متوسط قطر الجسيمات النانوية (A°)	
110,78	مساحة السطح النوعي m ² /g	
72,06	حجم المسام (cc/g)	
35,79	قطر المسام (A°)	
20,41	سعة التبادل الكاتيوني (mmol/100g)	

II-منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات:

الجدول-III-2: قيم λ_{max} للصبغة

الصبغة	λ_{max}	
	القيمة النظرية	القيمة التجريبية
أزرق المثلين Blue de Méthylène	650	665

القيم توافق قانون بيرلمبير لأنها تشكل خط مستقيم تقريبا بخطأ معياري $R^2 = 0.9987$ و معادلة الخط $y = 0.1609x + 0.0121$ كما هو موضح في منحنى المعايرة التالي:



الشكل-III-1: منحنى المعايرة

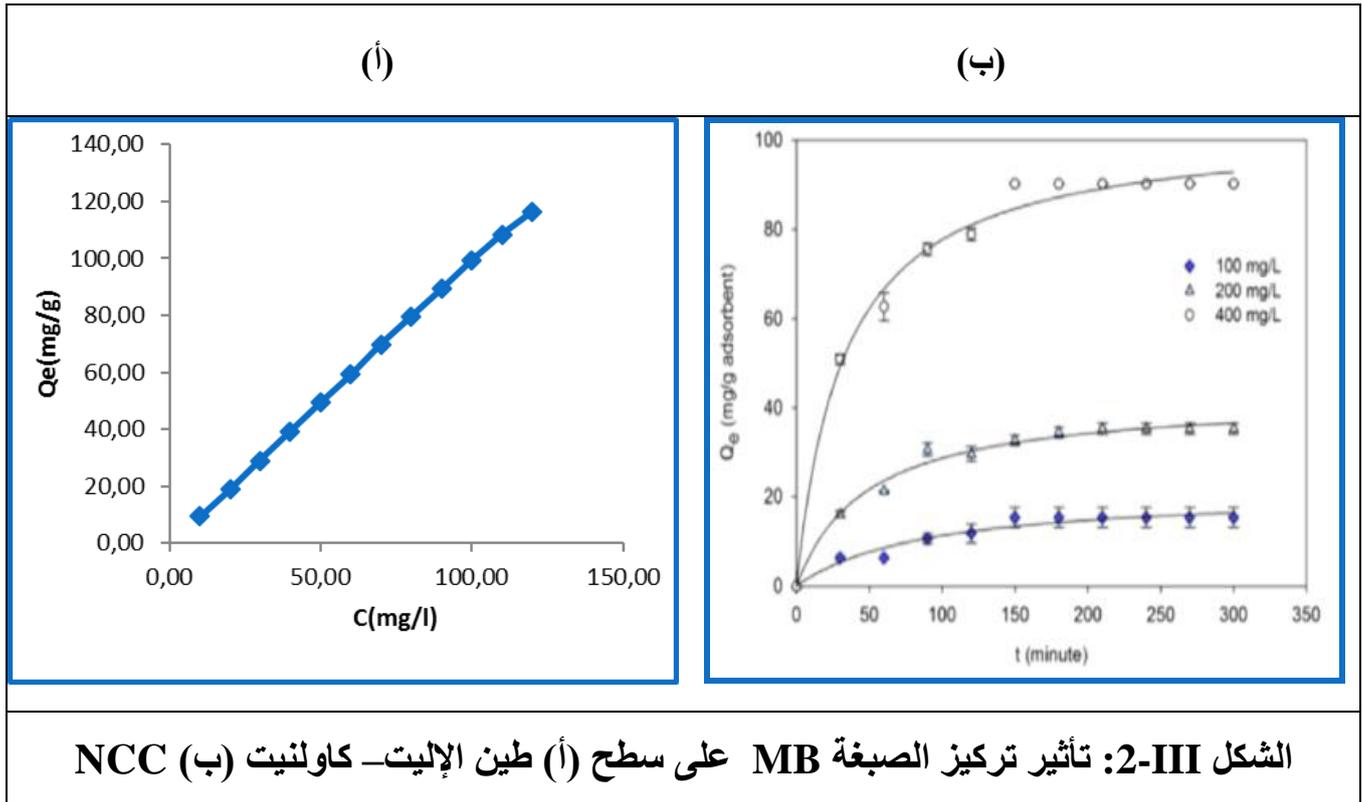
III-الشروط المثلى لإزالة الصبغة بطين الإليت-كاولنيت و بالسليولوز النانو بلوري:

بسبب جائحة كورونا (كوفيد-19) لهذا العام، الجزء الخاص بالنتائج تم إقتباس الجزء الخاص للطين لفريق بحث بجامعة الوادي (برتيمية رتيبة و بهيء عائشة، 2019) أما الجزء الخاص بالسليولوز إستنادا للدراسة (Shella P S et al., 2017).

III-1- تأثير عامل التركيز:

لدراسة تأثير تركيز صبغة أزرق الميثيلين على كمية الإمتزاز بواسطة طين الإليت – كاولينيت و السليولوز النانو بلوري قمنا بما يلي:

استعملت تراكيز مختلفة من صبغة Bleu Méthylène و التي تراوحت ما بين (10-120mg/l) عند حجم العينة 100ml وكتلة الطين المضافة 100mg و سرعة الرج 500 rpm لمدة 90min في درجة حرارة الغرفة 17°C من خلال النتائج المبينة في المنحنى (الشكل-III-2(أ)) نلاحظ أن كمية الإمتزاز تتزايد بزيادة التركيز حيث تصل إلى 116,35mg/g عند تركيز 120mg/l ويرجع سبب هذه الزيادة الى أن مواقع الإمتزاز المتيسرة تكون عالية نسبيا عند التراكيز المنخفضة للصبغة، الأمر الذي يسهل ارتباط شحنات الصبغة بمواقع التبادل و يعزز عملية الامتزاز ، وكذلك الزيادة في تركيز الصبغة يزيد من عدد التصادمات و يوفر قوة دافعة هامة للتغلب على مقاومة النقل لـ MB بين المحلول و سطح الماز (خالد صالح علي، 2016).



من خلال المنحنيات المتحصل عليها في منحنى (الشكل III-2(ب)) على مختلف التراكيز نلاحظ ان أكبر كمية ممتازة كانت عند التركيز 400mg/l حيث بلغت 90mg/g بينما عند التركيزين 100mg/l و 200mg/l لم تتمتز سوى 30mg/g و 10mg/g على التوالي , نفس ذلك بتشبع المادة المازة عند 400mg/l ابتداءً من 150min .

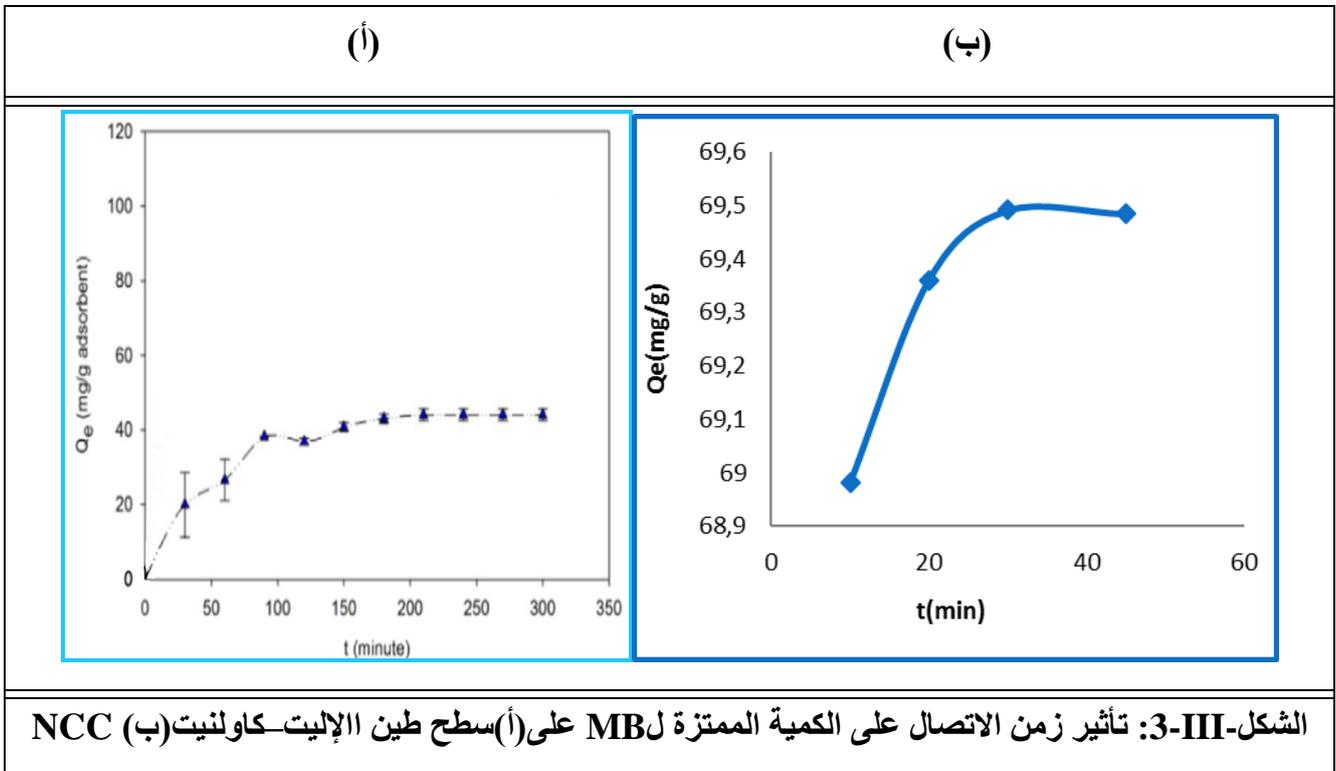
و بمقارنة ذلك نستنتج أن طين الإليت أكثر كفاءة من السليلوز النانو بلوري لإزالة صبغة أزرق الميثيلين MB إثر تأثير التركيز حيث بلغت قيمة الكمية الممتازة المثلى له 120mg/l بينما لم يسجل NCC سوى 90mg/g .

في دراسة سابقة وجد أن التركيز الأمثل لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين الأتبلغايت هو 10mg/l (مهند حازم ناجي ، 2009) . و في دراسة أخرى وجد أن إمتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على نفس الطين بلغ ذروته عند 60mg/l (ن شنوف ون بوهريرة , 2019). و في حين سجل إمتزاز صبغة الكريستال البنفسجي في دراسة أخرى و كذا على نفس الطين 90mg/l كتركيز مثالي لتسجيل أكبر كمية إمتزاز (ناصرى اوحمادة ، 2019).

III-2- تأثير زمن الاتصال:

تم دراسة تأثير زمن التماس على نسبة الإمتزاز لصبغة Bleu Méthylène على كلا المادتين المازتين (طين الإليت و السليلوز النانو بلوري) حيث أجرينا ما يلي :

استعمل محلول تركيزه 70mg/L وبحجم 100ml ورجه لفترات زمنية مختلفة تراوحت ما بين (10_45min) بالنسبة لطين و (30_300min) بالنسبة ل NCC .



نلاحظ في المنحنى (الشكل -III-3(أ)) تزايد في كمية إمتزاز الصبغة بزيادة زمن التماس إلى أن يصل إلى حالة الاتزان عند زمن 30min بقيمة $69,5\text{mg/g}$ ثم يبدأ بالثبات , وتفسر ميكانيكية التفاعل إلى هجرة و انتقال جزيئات الصبغة من المحلول إلى السطح الماز بتأثير قوى التوزيع والتشتت إلى أن تصل إلى حالة الاتزان عند الزمن المذكور(بشائر كاظم , 2011).

من خلال المنحنى (الشكل -III-3(ب)) يتضح لنا انه بمرور زمن الاتصال تتزايد كمية المادة الممتزة على NCC إلى غاية بلوغها الذروة عند $t=150\text{min}$ حيث أنه يعتبر الزمن المثالي الذي تكون فيه جميع المواقع مشبعة.

نلاحظ و من خلال النتائج المتحصل عليها أنه كانت لطين الإليت قدرة إمتزاز جيدة مقارنة ب NCC حيث لم يستغرق سوى 30min للوصول لقيمته المثلى ($69,5\text{mg/g}$) في حين أن NCC سجل 150min للإمتزاز (39mg/g) .

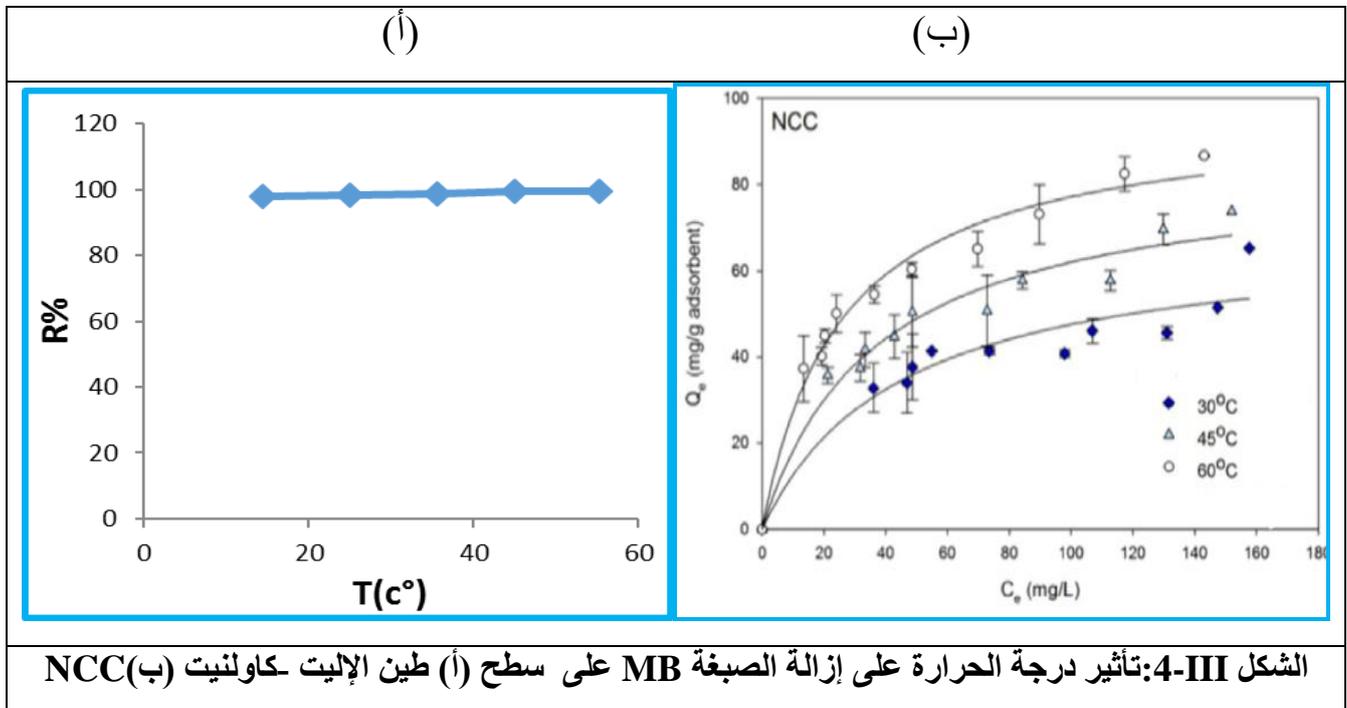
وفي دراسة سابقة وجد أن زمن التماس الأمثل لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين المونتموريلونيت عند 25min (بالخرفي نجوى و بوليفة بسمة , 2019),و أشارت دراسة أخرى أن زمن الإتصال الأفضل لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين الأتبلغايت كان 35min (مهند حازم ناجي , 2009) . و في دراسة

أخرى لإمتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على طين الإليت- كاولنيت سجل 30min كأحسن زمن اتصال (ن شونوف و ن بوهريرة ، 2019). في حين سجل نفس الزمن (30min) في دراسة أخرى لإمتزاز صبغة الإيوسين على نفس السليلوز NCC (ح لطيف خليل ، 2019).

III-3-تأثير درجة الحرارة :

قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الإمتزاز لصبغة أزرق الميثيلين MB على سطح كل من طين الإليت و NCC حيث كانت التجارب كالاتي :

استعملنا 100ml من المحلول تركيزه 70mg/l و كتلة الطين المضافة 70mg ورجه لمدة 30min وأجريت الدراسة في درجات حرارة تراوحت ما بين (14,5_55,2 C°).



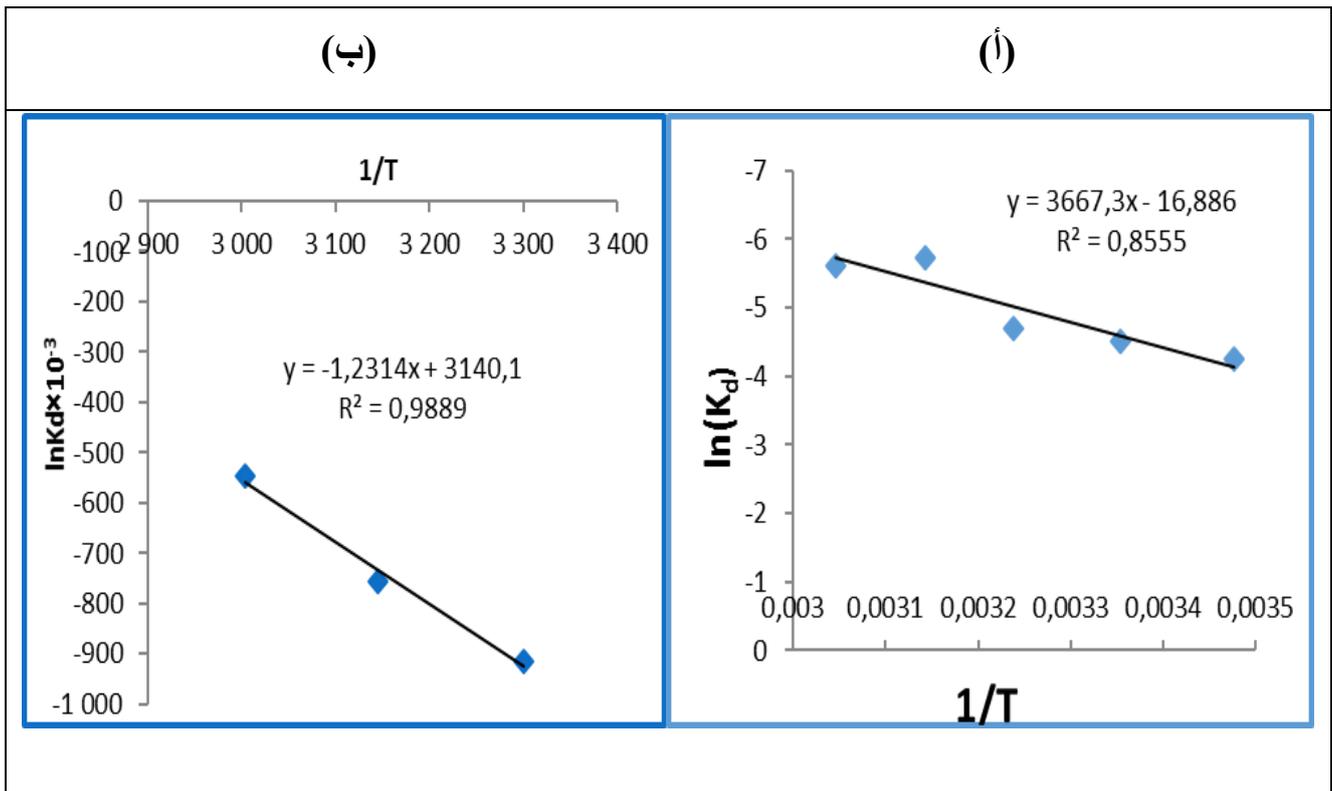
حيث نلاحظ من خلال النتائج المبينة في (الشكل 4-III-أ)) أنه يوجد ارتفاع طفيف في المردود و ذلك على سطح الطين حيث قدر كأعلى قيمة له ب (99,49%) و ذلك عند درجة الحرارة 55,2C° , كما لوحظ في (الشكل 4-III-ب)) أن أعلى كمية ممتزة لصبغة MB على سطح NCC كانت 86mg/g و ذلك عند 60C° التي هي أعلى درجة مئوية أجريت عندها التجربة , ونفس الزيادة في الامتزاز الى زيادة حركة الجزيئات في المادة المازة عند ارتفاع درجة الحرارة مما يزيد من حركة أيونات MB ويرجع السبب الى زيادة حجم المسام على السطح الماز وتدل هذه الزيادة على ان عملية الانتشار هي عملية ماصة للحرارة.

من خلال نتائج تأثير درجة الحرارة على الكمية الممتازة لـ MB نستنتج أن طين الإليت ذو سعة إمتزاز عالية مقارنة بالسليولوز النانو بلوري.

أشارت دراسة ثانية أن درجة الحرارة المثلى لامتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين الأتبلغايت كانت $T=50^{\circ}C$ (مهند حازم ناجي ، 2009) . وفي دراسة مماثلة على نفس الطين (الإليت- كاونيت) لإمتزاز صبغة الميثيل البرتقالي سجلت $T=30^{\circ}C$ كأفضل درجة حرارة (ن شنوف و ن بوهريرة ، 2019). في حين سجل دراسة إمتزاز صبغة الإيوسين على سطح السليولوز النانو بلوري NCC المحضر من المخلفات الصناعية (النفايات الورقية) أن الحرارة المثالية هي $T=40^{\circ}C$ (حنين لطيف خليل ، 2019).

III-4- حساب الدوال الترموديناميكية:

تم تعيين قيمة كمية الحرارة (الأنتالبية ΔH°) المصاحبة لإمتزاز الصبغة سواءً على سطح طين الإليت أو على سطح السليولوز النانو بلوري و ذلك برسم قيم $\ln K_d$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ في الشكلين التاليين :



الشكل 5-III-5: الترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على سطح (أ) طين الإليت-كاونيت (ب) NCC

من خلال المنحنيين وجد ان قيمة الميل (Slope) الخاص بمنحنى ترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على سطح طين الإليت-كاولنيت تساوي (3667.3) , في حين أن ميل منحنى ترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على سطح NCC قيمته تساوي (-1.2314) , ثم قمنا بعدها بحساب ΔH باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{slope} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R}$$

• ثم قمنا بحساب كلا من ΔG° و ΔS° بتطبيق المعادلات التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kd$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

لنتحصل على الجدول التالي لقيم الدوال الترموديناميكية (ΔS° ، ΔG° ، ΔH°) لمحلول صبغة MB لطين الإليت - كاولنيت و NCC على التوالي:

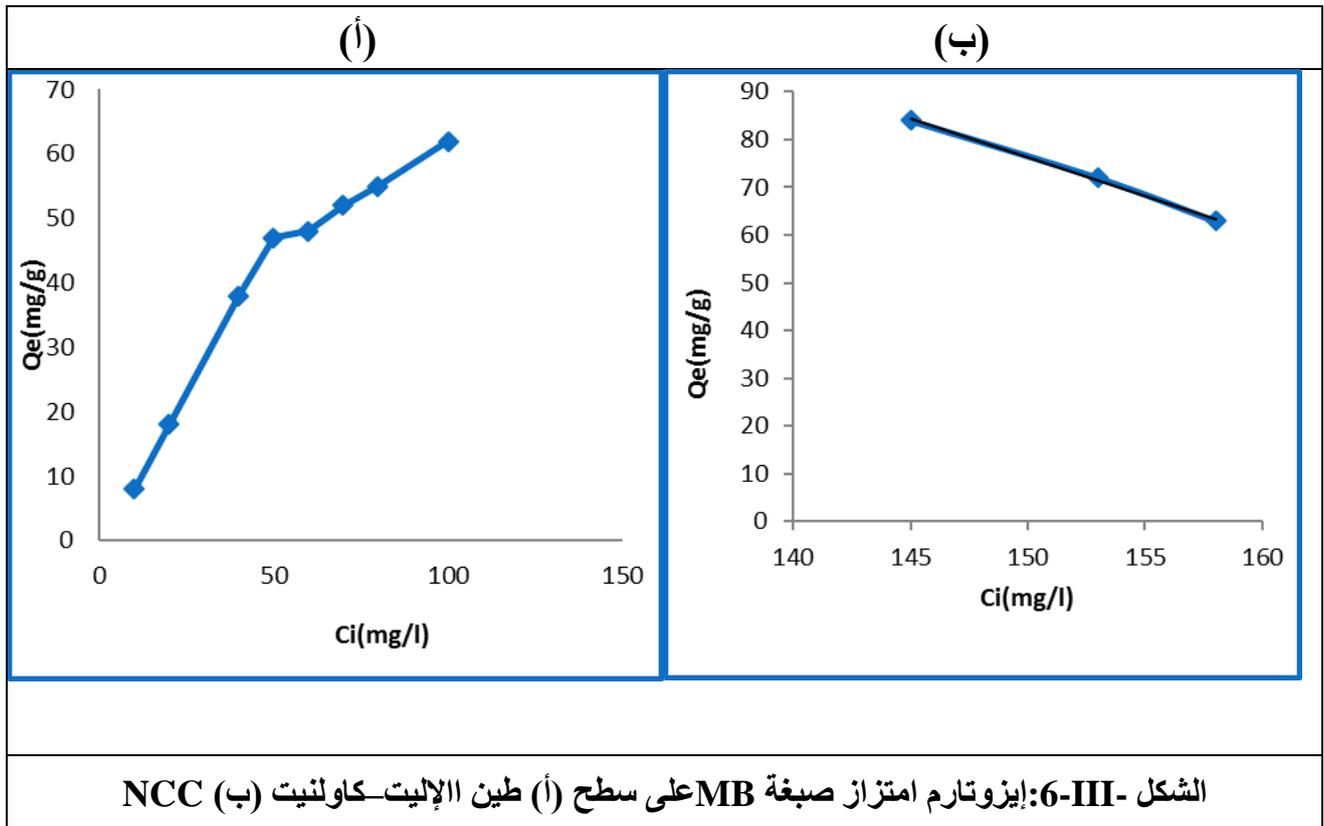
الجدول-III-3: قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS° ، ΔG° ، ΔH°) لمحلول صبغة MB:

T(K)	Kd	ln(Kd)	ΔH° (kj/mol)	ΔS° (kj/mol.K)	ΔG° (kj/mol)
Raw Illite –Kaolinite					
287,65	69,41	4.24	30.47	0,141	-10,148
298,15	90,92	4.51		0,140	-11,178
308,75	108,85	4.69		0,138	-12,051
318,15	307,97	5.73		0,144	-15,154
328,35	275,88	5.62		0,140	-15,340
المتوسط (Average)			30,47	0,41	-12,77
NCC					
303	0,401	-0,914	-10,23	2,302	-0,041
318	0,470	-0,755		1,901	-0,038
333	0,579	-0,546		1,375	-0,036

نلاحظ أن قيمة ΔH° الخاصة بطين الإليت-كاولنيت كانت موجبة (30.47 kJ/mol) أي أن الامتزاز ماص للحرارة وذلك لوجود عملية امتصاص بالإضافة إلى عملية الامتزاز إذ أن الجزيئات الممتزة على السطح تنتشر داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها , على عكس قيمة ΔH° ل NCC حيث وجدت سالبة ($-10,23 \text{ kJ/mol}$) أي

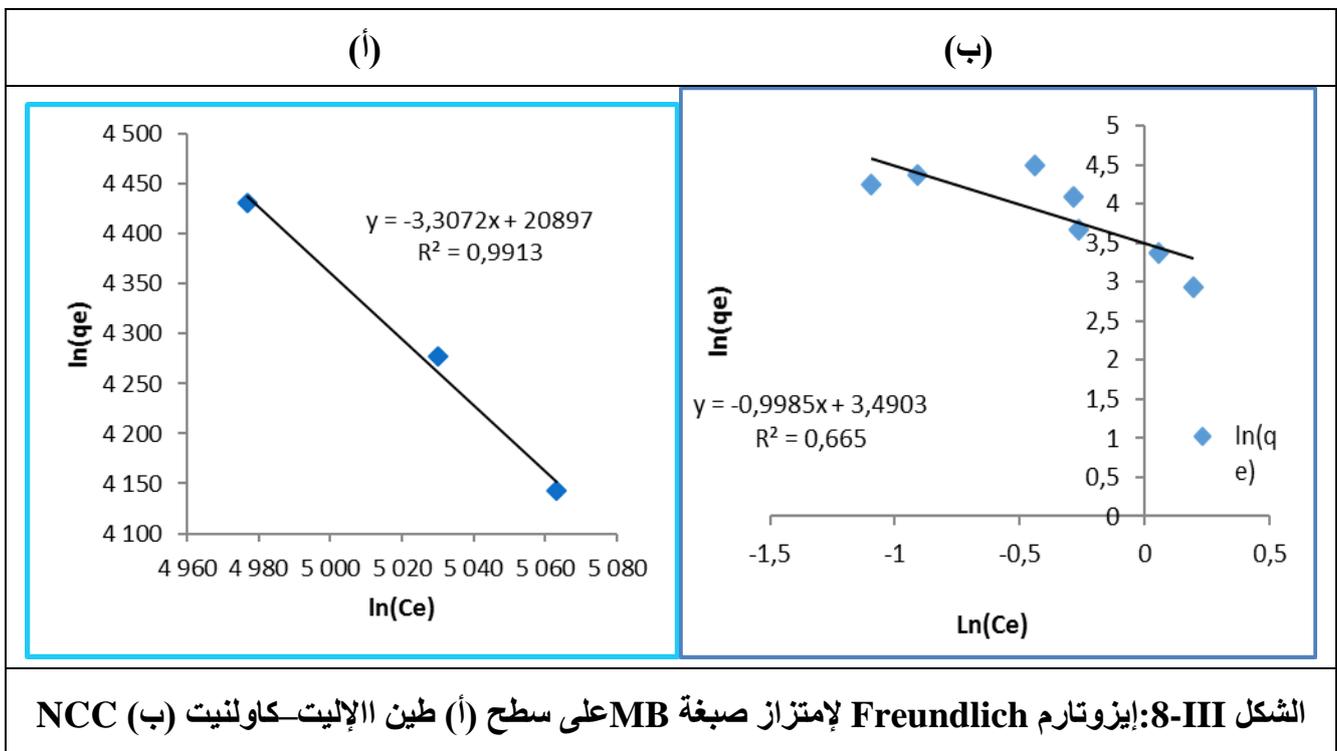
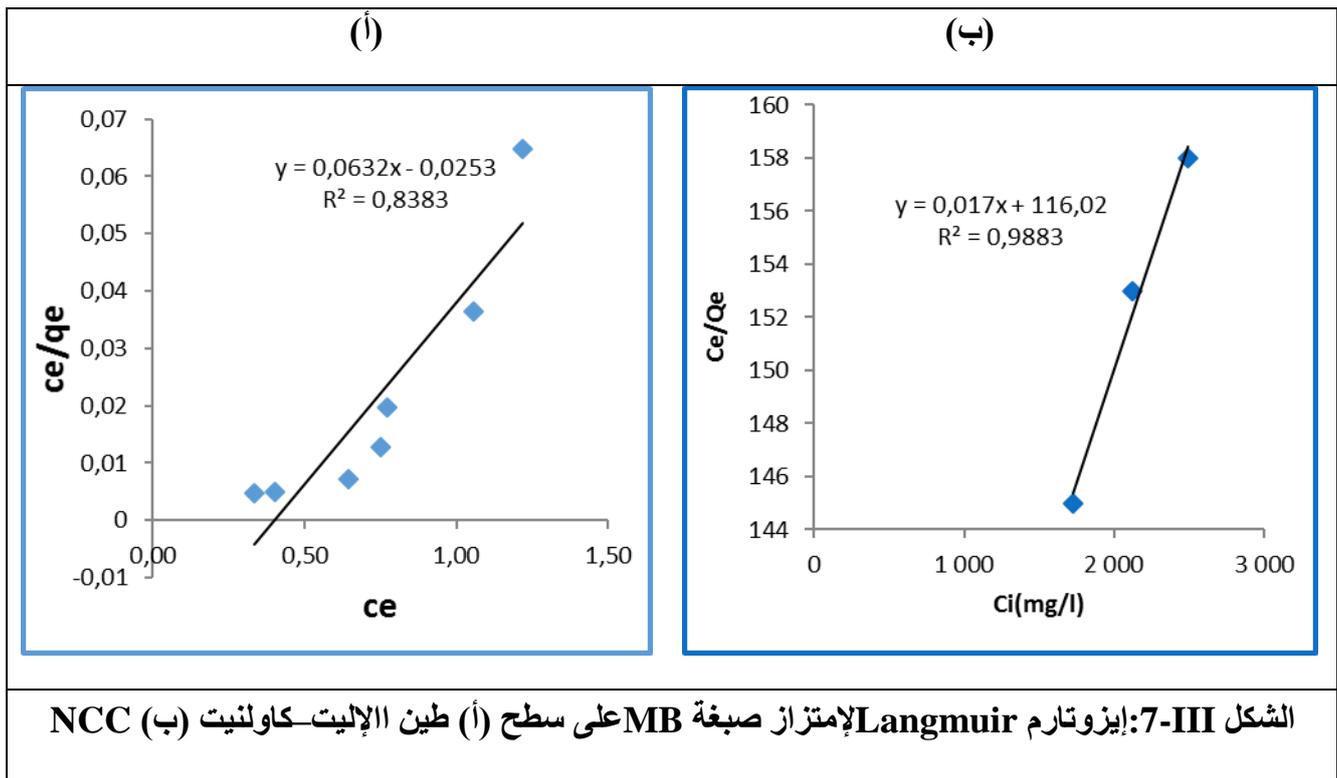
أن الامتزاز ناشر للحرارة و هذا يدل على ان العملية هي عملية امتزاز فقط وان الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح تقل سرعة انتشارها مما يؤدي الى انخفاض الفعل المتبادل بين السطح و الجزيئة الممتزة و مع زيادة درجة الحرارة سوف تنفصل الروابط فيما بينها . في حين أن قيم التغير للطاقة الحرة لجيبس ΔG° لطين الإليت – كاولنيت و NCC كانت ذات قيمة سالبة و هذا دليل على أن إمتزاز أزرق المثيلين على سطحي الطين و NCC عملية تلقائية، كما تبين أن قيمة ΔS° للطين و NCC كانت موجبة ليدل ذلك على أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حركة مستمرة على السطح.

III-5-دراسة إيزوثرام الإمتزاز:



من خلال الشكل III-6 وبحسب تصنيف Giles ومقارنته بالشكل العام الإيزوثيرمات الامتزاز وجد أنها من الصنف S و هذا يطابق أساسيات Langmuir و Freundlich، كما تمكن الاستدلال من هذه الإيزوثيرمات إلى تداخل المادة الممتزة بالسطح الماز عبر أنواع من القوى، فالصبغات بطبيعتها مركبات عضوية تحتوي على مجاميع ساحبة ودافعة للإلكترونات التي لها تأثير في كمية الامتزاز والسطح المستخدم يحتوي على طين مشحون بشحنة سطحية سالبة و أخرى موجبة، إذ تنشأ عن هذا السطح قوى فيزيائية مختلفة منها التآصر الهيدروجيني و التجاذب الإلكترونيستاتيكي .

لتعيين ثوابت معادلة لانغمير و فراندليش نرسم منحنيات C_e/q_e و $\ln q_e$ سواءً لطين الإليت-كاولنيت أو NCC على التوالي:



- تم حساب قيم ثوابت Langmuir و Freundlich لصبغة Bleu Méthylène:

الجدول-III-4: قيم ثوابت Langmuir و Freundlich لصبغة MB

	Langmuir				Freundlich		
	q _{max} (cal) (mg/g)	RL	K _L (L/mg)	R ²	n _F	K _f	R ²
Raw Illite - Kaolinite	123.49	0.0029	-2.498	0.833	-1	32.79	0.665
NCC	96.8	0.001	0.04	0.98	2.87	12.42	0.99

من خلال الجدول (4-III) يمكن ملاحظة أن لإمتزاز صبغة MB على سطح طين الإليث-كاولونيت معامل الارتباط لإيزوتارم Langmuir ($R^2=0.83$) أعلى من معامل الارتباط لإيزوتارم ($R^2=0.665$) Freundlich وهذا يشير إلى أن إيزوتارم Langmuir أكثر ملائمة لوصف امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح طين الإليث-كاولونيت . كما أنه عند إمتزازها على سطح NCC فقد سجلنا أن معامل الارتباط لإيزوتارم Freundlich ($R^2=0.99$) أعلى من معامل الارتباط لإيزوتارم ($R^2=0.98$) Langmuir ، وهذا يشير إلى أن إيزوتارم Freundlich أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم صبغة أزرق الميثيلين سطح السليلوز النانوي NCC ، و بمقارنة النتيجةين لكلا السطحين نلاحظ أن طين الإليث-كاولونيت له نسبة إمتزاز أعلى من السليلوز النانو بلوري .

III-6-حركية إيزوتارم الامتزاز:

من خلال النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز تم دراسة حركية الامتزاز, وقد تم تطبيق نموذج الرتبة الأولى الكاذبة ونموذج الرتبة الثانية الكاذبة، ويمكن التعبير عنهما بالمعادلات على التوالي:

$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e$$

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{q_e} \right) t + \frac{1}{K_2 q_e^2}$$

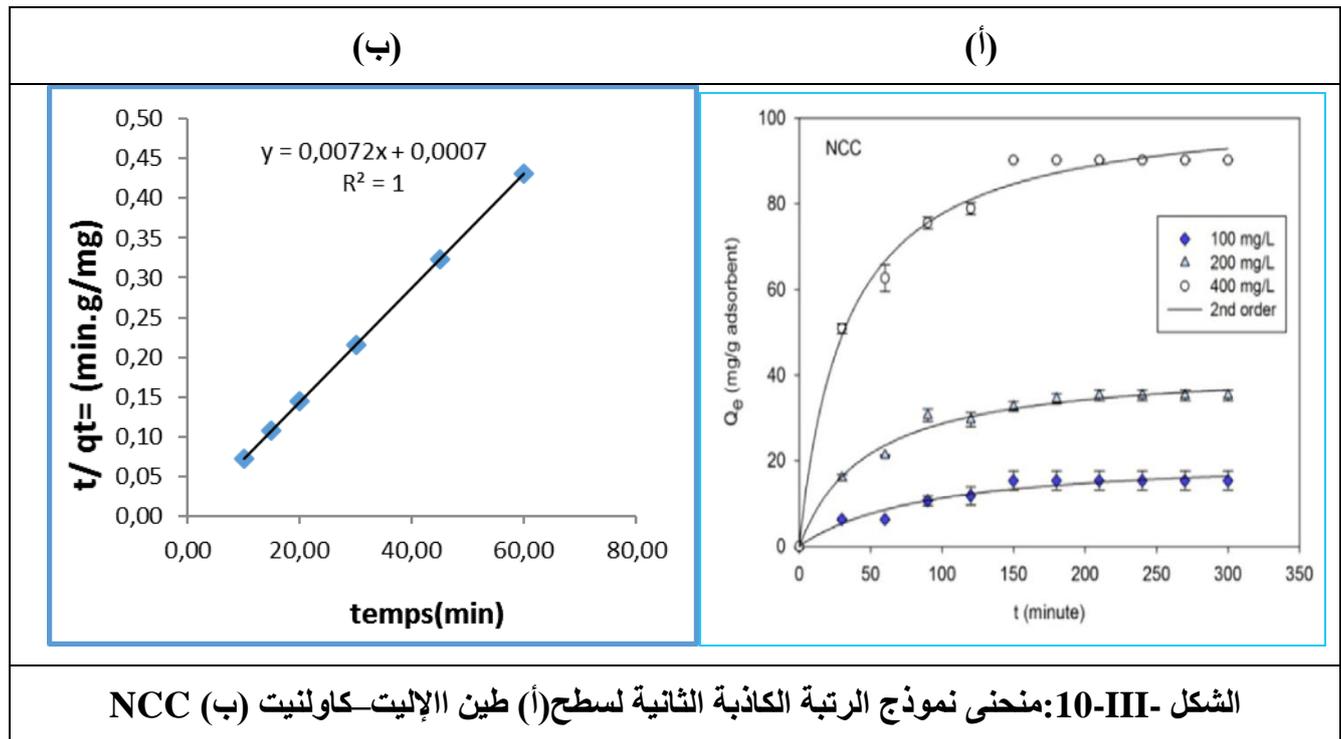
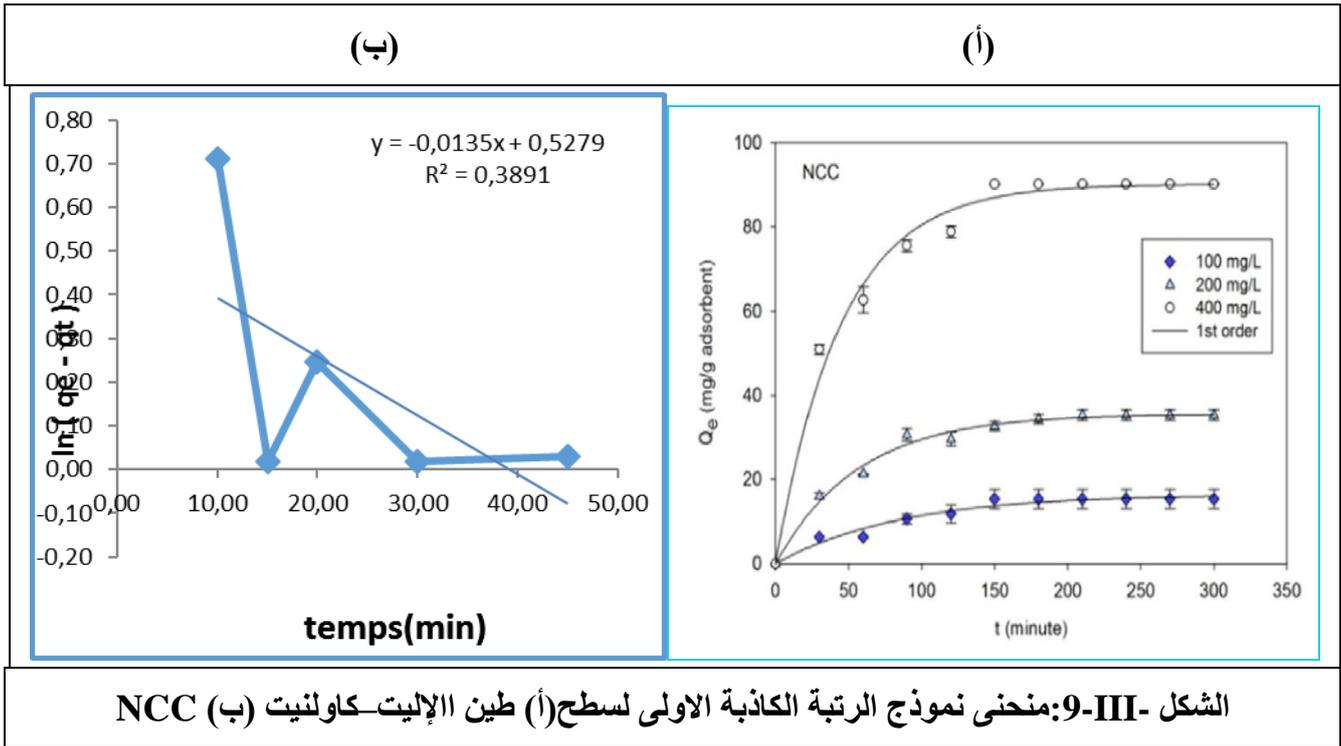
حيث:

K_1 : ثابت نموذج الرتبة الكاذبة الأولى .

K_2 : ثابت نموذج الرتبة الكاذبة الثانية.

t: الزمن.

q_t و q_e : تمثلان كمية المادة الممتزة عند الاتزان و عند الزمن t على التوالي.



فنتحصل على قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى و الثانية المتمثل في الجدول التالي :

الجدول-III-5: قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية

نموذج شبه الرتبة الأولى				
	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_1 (min ⁻¹)	R^2
Raw Illite -Kaolinite	96.70	74.07	0.00035	0.389
NCC	45	90.12	0.0222	0.995
نموذج شبه الرتبة الثانية				
	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_2 (g /mg.min)	R^2
Raw Illite -Kaolinite	96.70	1	0.013	0.990
NCC	45	102.90	$2.96 \cdot 10^{-4}$	0.997

نلاحظ من خلال الجدول (5-III) أن معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الأولى لطين الإليت و NCC ($R^2=0.995/R^2=0.389$ على التوالي) اقل من معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الثانية ($R^2=0.997$) $R^2=0.990$ على التوالي) وهذا يدل على أن نموذج شبه الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح طين الإليت-كاولنيت و كذا على سطح NCC.

العلمة العالمة

إن الهدف من هذا العمل التجريبي هي إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محاليل مائية باستخدام الطين المحلي لولاية الوادي و كذا والسيليلوز النانو بلوري المستخرج من النفايات الورقية و المقارنة بينهما من ناحية كفاءة و سعة إمتزاز الصبغة .

حيث أخذت عينة الطين التي أثبتت الدراسات أن تربتها تحتوي على بعض المعادن الطينية وهذه الأخيرة يغلب عليها الإليت وبعض الكاولينيت و قليلا من الكوارتز وكذلك يملك سطح نوعي $110,78 \text{m}^2/\text{g}$ و له سعة تبادل كاتيوني $20,41 \text{mEq}/100\text{g}$.

أولاً تم تصفية الطين للحصول على معادن الطينية بقطر $5 \mu\text{m}$ لنقوم بغسلها ب HCl و H_2O_2 (6%) (1M) للتخلص من الكربونات والمواد العضوية لنحصل في الأخير على حبيبات بقطر $2 \mu\text{m}$. أما عن تحضير السيليلوز النانوي البلوري فقد قمنا بوضع النفايات الورقية في مذيب عضوي (كلوروفورم 70% ، ثنائي مثيل سلفوكسيد) 30% لترج وتجفف، ثم يضاف لها (10%) NaOH وذلك قصد إزالة الشوائب وتضخيم ألياف السيليلوز، ليتم بعدها بإضافة H_2SO_4 (64%) وفصله للحصول على طاف الحمض (pH=5) ليوضع بعدها في أنبوب غسيل الكلى ل 3 أيام ثم يجمد المعلق للحصول على مسحوق NCC. ثم تطرقنا للإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على كلا المادتين الممتزتين (طين الإليت- كاولينيت / السيليلوز النانو بلوري) وفق تأثير العوامل الإمتزاز (التركيز، زمن التلامس، درجة الحرارة)، تزامنا مع قياس الإمتصاصية بجهاز المطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، من خلال نتائج إمتصاص لهذه التأثيرات توصلنا إلى القيم المثلى التي أعطت أكبر قيمة إمتزاز كالتالي:

● بالنسبة لطين الإليت- كاولينيت:

1. تركيز الصبغة $120 \text{mg}/\text{l}$ بكمية إزالة للصبغة قدرت ب $116,35 \text{mg}/\text{g}$
2. زمن التماس 30min بكمية إزالة للصبغة قدرت ب $69,5 \text{mg}/\text{g}$
3. درجة الحرارة $55,2^\circ\text{C}$ بنسبة إزالة الصبغة قدرت ب 99,49%

● بالنسبة للسيليلوز النانو بلوري:

1. تركيز الصبغة $400 \text{mg}/\text{l}$ بكمية إزالة للصبغة قدرت ب $90 \text{mg}/\text{g}$
2. زمن التماس 150min بكمية إزالة للصبغة قدرت ب $39 \text{mg}/\text{g}$
3. درجة الحرارة 60°C بكمية إزالة للصبغة قدرت ب $86 \text{mg}/\text{g}$

و كما نلاحظ فقد أظهرت النتائج أنه بتطبيق إيزوتارمات Langmuir و Freundlich فقد تبين أن إيزوتارم Freundlich أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين سواءً على سطح طين الإليت- كاولينيت ($R^2=0.66$) أو على سطح السيليلوز النانو بلوري ($R^2=0.98$) .

أما عن تطبيق نموذج شبه الرتبة الأولى و نموذج شبه الرتبة الثانية فقد أوضحت النتائج أن حركية الإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية على كل من سطح طين الإيليت- كاولينيت ($R^2=0.990$) و كذا على سطح السليلوز النانو بلوري ($R^2=0.997$).

ومن خلال مقارنة النتائج المتحصل عليها ، نستنتج أن لطين الإيليت-كاولينيت كفاءة أعلى من السليلوز النانو بلوري في إزالة صبغة أزرق الميثيلين MB من المحاليل المائية.

بعض توصيات والأفاق المستقبلية:

- تطوير عمليات إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- تحسين خصائص الطين وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة باستعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي الزيادة في مردود الإمتزاز.
- تكثيف المصانع في معالجة الطين واستغلاله مباشرة في إزالة أصباغ مياه المصانع.
- دراسة أنواع أخرى من السليلوز كالسليلوز البكتيري والسليلوز النباتي في إزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من المحاليل المائية.
- إنتاج السليلوز من المخلفات الزراعية نظرا وفرته وسهولة إستخراجه وقلة تكلفته.
- تدعيم الطين بالسليلوز وذلك لزيادة الكفاءة وسعة الإمتزاز.

المراجع

المراجع العربية:

1. أحمد فتحي سيد أحمد ، الكيمياء الحيوية ، دار الفجر للنشر والتوزيع ص30 ، 2002 .
2. الزهراء إسماعيل حسن ، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز ، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم ، قسم الكيمياء ،العراق ، 2017 .
3. السعدي، ح. ع. ونجم، ق. ا.، الحصان، ل. ع. علم البيئة المائية، جامعة البصرة،دار الحكمة ، 1988.
4. العابد إبراهيم ,معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية , أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه ,كلية الرياضيات وعلوم المادة ,جامعة قاصدي مرباح ,ورقلة,2015.
5. برتيمه رتيبة وبهية عائشة. امتزاز صبغة أزرق المثلين من محاليلها المائية باستعمال الطين المحلي. أطروحة محضرة لنيل شهادة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي. 2019.
6. بشائر جواد كاظم، إزالة بعض الأصباغ من محاليلها المائية باستعمال قشور البيض .مجلة القادسية للعلوم الصرفة، 2011.
7. حسن أحمد شحاتة ،كيمياء السطوح والحفز، الطبعة الأولى، دار الفجر للنشر والتوزيع ، القاهرة،2004.
8. حنين لطيف خليل، تحضير النانو سليولوز من بعض المخلفات الزراعية والصناعية و إستخدامها في بعض التطبيقات الصناعية، أطروحة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالي، 2019.
9. خالد صالح علي . استعمال غبار أفران الأسمنت و بعض الأطيان في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية , أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماجستير في علوم الحياة , كلية التربية , جامعة القادسية , 2016.
10. زينب أحمد أحمد صالح، صباغة السليلوز ، شعبة الطباعة ، 2015 .
11. صاولي شعيب ،دراسة طرق معالجة المياه الملوثة المستعملة لصناعة الطلاء الكهروكيميائي لمعادن أجهزة القياس و المراقبة(E.N.A.M.C) مذكرة ماجستير جامعة قسنطينة , 2009.
12. صيهود. ا. ع. دراسة امتزاز بعض أصباغ الازو من محاليلها المائية باستعمال رمالالسيليكا بطريقتي الدفعات وعمودالفصل. مجلة الكوفة للكيمياء، العدد 3،2012.
13. ضياء عبد المحسن حسن . تحضير و تشخيص طيفي لصبغة أزو مشتقة من 4-Amino Acetophen وتحضير معقدها مع الحديد .قسم الكيمياء ,كلية التربية .جامعة البصرة . 2008.

المراجع

14. عبيد. م. ح.، عبد الباقي. ر.، عبد الأمير. ر.، تحضير و دراسة ترموديناميكية لصبغة MP2 على سطح الفحم المنشط، مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء، 20-11، 8، 2013.
15. عطية جمال. إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية . أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2018.
16. فرح حسين الرمحي ، استخدام تنقية الإمتزاز لإزالة الملوثات المائية ، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس ، علوم الكيمياء، جامعة القادسية ، العراق، 2018 .
17. فوزي محسن ، أكرم عبد اللطيف الحديثي ، أحمد مرزوق الزاوي . تقييم بعض الصخور و معدن طيني في إمتزاز الكاديوم من المياه العادمة للمجتمع الكيميائي للفوسفات في العراق . كلية الزراعة، جامعة الأنبار ، 2010.
18. كمرشو عباس، إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضارية، أطروحة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2017.
19. محمد مجدي عبد الله واصل، كيمياء الحفز والسطوح، الطبعة الأولى، القاهرة، 2004.
20. مشري محمد العيد، دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة وعلى ناقلته الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
21. مصطفى فواز شحنة، مشتقات السليلوز، الموسوعة العربية، 01-09-2012 .
22. مهند حازم ناجي ، دراسة إمتزاز صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية بإستعمال طين الأتبلغايت بطريقتي الدفعات و العمود ، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة ، المجلد الثالث ، العدد الثالث ، 2009.
23. ن. محداي، تحديد تركيب الأصناف اللونية الرئيسية لرمل كثبان منطقة ورقلة وتحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
24. نجاه علي عمر أنويجي، نجاه عيسى محمد إيدر. إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السبينييل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالكروم والمحضر بطريقة السول – جال، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس، الكيمياء ليبيا، جامعة سبها، 2018 .
25. نصر الحايك ، تلوث المياه وتنقيتها ، الطبعة الثالثة ، ديوان المطبوعات الجامعية، 1989.

المراجع الأجنبية :

1. A. Hebeish , T. J. Guthrie , **The Chemistry and Technology of cellulosic Copolymers** . Berlin Heidelberg New York : Springer Science & Business Media , 6 déc . 2012.
2. A.C. Suwandi, N. Indraswati, S. Ismadji, **Adsorption of N-methylated diaminotriphenylmethane dye (malachite green) on natural rarasaponin modified kaolin**, Desalin. Water Treat. 41 (2012) 342–355.
3. Abdelrahman, B.; Fadhil, M.; Deyab, M.; **Conversion of some fruit stones and shells into activated carbons**, The Arabian Journal for science and Engineering, (2007), 33, 175 – 184 .
4. Abdul-Hameed, H. M; **Adsorption of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon**, Al-Khwarizmi Engineering Journal, (2009), 5, 13-17.
5. B . L .Peng , N, Dhar , Liu , H.L. Liu , K.c.Tam , **Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective** . The candian journal of chemical engineering , 2016.
6. B.L. Peng, N. Dhar, H.L. Liu, K.C. Tam, **Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective**, Can. J. Chem. Eng. 9999 (2001)
7. B.Yassine , **caractérisation physi-chimique des argiles marcaïnes : application à l'adsorption** . Université Abdel Malek Essaadi,2016.
8. Baize, O. Duval, G. Richard .**Les sols et leurs structures observations à différentes échelles**, coordinateurs Achevé d'imprimerie le 30 -10, 2013.
9. Bouazza, F. **Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées**. Thèse de Magister. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012.

10. Chigondo, F.; Nyamunda, B. C.; Sithole, S. C.; Gwatidzo, L.; **Removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solution by baobab (*Adononia digitata*) fruit shells biomass**, Journal of Applied Chemistry, (2013), 5, 43-50.
11. Choufa, Nassima . **Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants**. Thèse de Magister. Souk Ahras : Université Mohammed Chérif Messaadia, 2012.
12. Derafa, Garmia , **Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques**. Thèse de Magister. Université Ferhat Abbas SETIF, 2014.
13. F. Eric, **Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons x**. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier–Grenoble, 2004, pp.15-20.
14. F. Hernot , **L'argile son utilisation a l'officine**. Thèse de Doctorat , 2016.
15. G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater. 92 (2002) 263–274.
16. Guesmia Souad , **L'adsorption des colorant (bleu de Methylene et chrom III) sur la Bentonite**. Thèse de Magister, Université Med Khaider Biskra, 2015.
17. Huang, R.; Liu, Q.; Huo, J.; Yang, B.; **Adsorption of methyl orange onto protonated crosslinked chitosan**, Arabian Journal of Chemistry, (2017), 10, 24–32.
18. J.F. Revol, L. Godbout, D.G. Gray, **Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties**, J. Pulp. Pap. Sci. 24 (1998) 146–149.
19. K. Fleming, D.G. Gray, S. Matthews, **Cellulose crystallites** , Chemistry 7 (2001) 1831–1835.

20. Kumar and M. N. V. R. , **A review of chitin and chitosan applications.** React . Funct . Polym , 46, 1(2000).
21. Kurniawan, H. Sutiono, Y.H. Ju, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, A. Yudha, S. Ismadji, **Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent,** Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 184–193.
22. M.L. Normand, R. Moriana, M. Ek , **Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from spruce bark in a biorefinery perspective,** Carbohydr . Polym. 111 (2014) 979–987.
23. Murray, H.H. **Current industrial applications of clays.** Clay Sci, 2006, 12.
24. N,Shiyama , Yoshiharu Langan , Paut & Chanzy Henri ,**Crystal structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction,** J. Am. Chem. Soc. 2002.
25. P.Adrian , M.Bahadir , W.Bergheim . E.S.Lahaniatis , H.Parlar , N.S.Sotiriou , R.Viswanathan , M.Voget . **Toxicological and Environmental chemistry,** Tokyo.1989.
26. Regina O. Ajemba. **Modification of the physico-chemical properties of udi clay mineral to enhance its adsorptive capacity.** Department of Chemical Engineering . Nnamdi Azikiwe University.P. M. B. 5025, Awka, Anambra . Nigeria.2012.
27. Salim R.; Al-Subu M.; Dawod E.; **Efficiency of removal of Cadmium from aqueous solutions by plant leaves and the effects of interaction of combination of leaves on their removal efficiency,** J Environ manage, (2008), 87, 512-532.
28. Schaffner, L.; Brugger. S.; Nyffenegger, R.; Walter.; **Surfactant mediated adsorption of negatively charged latex particles to a cellulose surface.** Colloides and surfaces A : physichem Eng, Aspects (2006), 286, 39-50 .

29. Scott, C.R. **An introduction to soil mechanics and foundation Application science Publishers.** London, édition 3rd, 1980 .
30. Shah mohammadi-Kalalagh, S.; Babazadeh, H. A.; Nazemi, H.; Manshour, M.; **Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite, Caspian Journal of Environmental Sciences,** (2011), 9, 243-255.
31. Shella Permatasari Santoso, Livy Laysandra , Jindra Nyoo Putro , Jenni Lie , Felycia Edi Soetaredjo, Suryadi Ismadji , Aning Ayucitra , Yi Hsu Ju. **Preparation of nanocrystalline cellulose-montmorillonite composite via thermal radiation for liquid-phase adsorption.** Journal of Molecular Liquids 233 (2017) 29–37.
32. T. Daoud, **Biosorption Simultanée du plomb et du Fer sur une Biomasse Mort (la Streptomyces rimosus) .** Thèse de Magister, Ecole nationale Polytechnique El – Harrch – Alger, 2007.
33. UNECE/FAO, Forest Products Annual Market Review 2014-2015, United Nation 411 Publications, 2015
34. Wang , Y.; Yu- Gao, B; Wen Yue ,W.; Yan Yueg , Q .; **Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto Modified wheat residue.** Colloids and surfaces A : physicochem. Eng, Aspects, (2007), 308, 1-5 .
35. Y.Gerasimov ,**Physical Chemistry**, Vol.1, Mir Publishers, Moscow 1974.
36. Ying Wang, **Cellulose Fiber Dissolution In Sodium Hydroxide Solution At Low Temperature .** PhD Thesis , Georgia Institute of Technology December , 2008 .
37. Yusra Fuad , Abed-al-hafiz Salameh . **Method of Extracting Cellulosic material from Olive pulp . An-Najah National University Pelestine : Degree of Master of Science in Chemistry .** 2009.
38. Zheng, Y. M.; Zhao, Q. B.; Yung , H. I.; **Adsorption of Cationic dye onto aerobic granules,** Proc. Biochem, (2005), 3777-3782.

المخلص:

في هذا العمل ، تم تقييم قدرة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محاليتها المائية باستخدام نموذجين للامتزاز باستخدام طين الإليت-كاولنيت المتوفر محليا وكذا بإستعمال السليلوز النانوبلوري (NCC) المحضر من المخلفات الصناعية (النفايات الورقية). تم إجراء تجارب الامتزاز في إطار العملية الدفعات بتتبع تراكيز الأصباغ الأولية ، وقت التلامس ، درجة الحرارة كمتغيرات. وفقاً للنتائج ، كان امتصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة طين الإليت-كاولنيت أفضل من NCC كما يتضح من قدرة الامتزاز (qm) التي تبلغ 116,35mg/g و 90 mg/g على التوالي. وكما تم استخدام أنواع مختلفة من نماذج الامتزاز و النماذج الحركية لوصف سلوك امتصاص صبغة أزرق الميثيلين. وكانت النتائج التجريبية جيدة مع نموذج Freundlich والنماذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة .

الكلمات الدالة: السليلوز النانو بلوري، الامتزاز، الوادي، ازوتارم الامتزاز، طين إيليث كاولين ،صبغة الميثيلين الأزرق.

Abstract:

In this work, the adsorption performance of the composite was tested for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution, which will be utilized two adsorption models using locally available Illite-kaolin clay and nanocrystalline cellulose (NCC) prepared from industrial waste (paper waste). Adsorption experiments were performed under the batch process by tracking the concentrations of the initial dyes, the contact time, and the temperature as parameters. According to the results, the absorption of methylene blue dye by Illite-kaolin clay was better than NCC as indicated by the absorption capacity (qm) of 116,34mg / g and 90 mg / g , respectively. Different types of adsorption isotherms and kinetic models were used to describe MB adsorption behavior. The experimental results fitted the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic models well.

Keywords: Adsorption ; El-Oued ; Illite-Kaolin clay ; Isotherm models ; Nanocrystalline cellulose ; Methylene Blue dye.

Résumé :

Dans ce travail, la performance d'adsorption du composite a été testée pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) de la solution aqueuse, qui sera utilisée deux modèles d'adsorption l'argile Illite-kaolin disponible locale et la cellulose nanocristalline (NCC) préparée à partir de déchets industriels (déchets de papier). Des expériences d'adsorption ont été réalisées dans le cadre du procédé par lots en suivant les concentrations des colorants initiaux, le temps de contact et la température comme paramètres. Selon les résultats, l'absorption du colorant bleu de méthylène par d'argile Illite-kaolin était meilleure que NCC comme indiqué par la capacité d'absorption (qm) de 116,34 mg/ g et 90 mg / g, respectivement. Différents types d'isothermes d'adsorption et de modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire le comportement d'adsorption du BM. Les résultats expérimentaux ont bien adapté le modèle de Freundlich et les modèles cinétiques pseudo-second ordre.

Mots clés: Adsorption ; Argile Illite-Kaolin ; Cellulose nanocristalline ; Colorant bleu de méthylène ; El-Oued ; Modèles isothermes.