

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء
تخصص: كيمياء تحليلية
من إعداد: بوخزة سماح و ورخ كريمة
تحت عنوان

استخدام النفايات القائمة على السيليلوز لإمتزاز المعادن الثقيلة من المحاليل المائية: استعراض مقارنه للإمتزاز ولأليته (2010- 2020).

نوقشت علنا يوم: 15/06/2021
أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ تعليم عالي	ذوادي علي
مناقشا	أستاذ محاضر صنف " ب "	شاوش خولة
مقررا	أستاذ محاضر صنف " أ "	زبيدي عمار

السنة الجامعية: 2021/2020

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: بوخزة سماح و ورخ كريمة

تحت عنوان

استخدام النفايات القائمة على السيليلوز لإمتزاز المعادن الثقيلة من المحاليل المائية: استعراض مقارنه للإمتزاز ولأليته (2010- 2020).

نوقشت علنا يوم: 15/06/2021

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ تعليم عالي	ذوادي علي
مناقشا	أستاذ محاضر صنف " ب "	شاوش خولة
مقررا	أستاذ محاضر صنف " أ "	زبيدي عمار

السنة الجامعية: 2021/2020

الاهداء

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد و النجاح
بفضله تعالى أهدي هذه المذكرة:

الى من ساندتني بدعائها في صلاتها... الى من سهرت الليالي تنير دربي

الى من تشاركني أفراحي و احزاني... الى نبع العطف و الحنان

الى أجمال ابتسامه في حياتي، الى ارواح امرأة في الوجود: أمي الغالية

الى من علمني أن الدنيا كفاح ... و سلاحها العلم و المعرفة

الى الذي لم يبخل علي بأي شيء... الى من سعى من أجل راحتي و نجاحي

الى أعظم و اعز رجل في الكون: أبي العزيز

الى الذين اهداني إياهم القدر اخوتي و اخواتي :

اخوتي الأعزاء: الحاج بلقاسم، محمد، بوبكر.

اخواتي العزيزات: خولة ، شبيلة، زهور، صبرين.

و اقدم اهداء خاص لبراعم العائلة: محمد الصالح، ياسمين، آسيا، ماريما.

الى عائلتي الكبرى (ورخ) و (شيخة) و أخص بالذكر جدتي الغالية.

الى صديقاتي العزيزات: ايمان.. هنية. و كافة زملاء الدراسة و الإقامة الجامعية. و أخص بالذكر

هاجر- الهام - نور - ریحانة - ايناس - بلقيس - خولة .

الى شيخي و معلمي: بوجمة حمداوي و كافة زملائي في المدرسة القرآنية.

الى استاذي الفاضل: الأستاذ المشرف الدكتور زيدي عمار لدعمه لنا وتوجيهاته ونصائحه القيمة.

الى كل من ساهم في نجاحي و ساعدني على تخطي أصعب اللحظات.

Quarekh Karima.

إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى

أهدي ثمرة هذا الجهد و النجاح :

الى والدي

فضلكم يا والدي عمي حتى اللجم
إن كل ما جنينا من جهودكم نجم
والدي يا خير عون كان لي عند المحن
أنت يامن تملكين جنة تحت القدم
كل ألفاظ لساني كل شكر قد رنم
اجمعوا كل المعاني من عرب أو عجم
لا توافي شكركن لا تجاوز العدم.
الى نفسي التي صمدت و ثابتت و جاهدت طيلة هذه السنوات وخاصة الفترة الأخيرة.
الى إخوتي سندي وقوتي **بلال ومعتز بالله** واخواتي **نسرين و هداية** رياحين حياتي.
الى عائلتي الكريمتين عائلة "بوخزة" و "شارف" كبيرهم وصغيرهم دون استثناء.
الى صديقاتي و رفيقات دربي اللواتي عشت معهن أجمل الذكريات و شاركنهن أروع
اللحظات و أحلي الأوقات في الحياة الجامعية **أمينة و سلسبيل و أميرة و أكرام و نور الايمان**.
الى من أحبه فؤادي وشريك حياتي كان سنداً ودعماً في أصعب اوقاتي وسبباً في سعادتني
وروحاً مفعمة بالأمل والحب "**هاشمي**"
الى كل من كان له أثر في نفسي واحبهم قلبي ونسيهم قلمي.

سماح



الشكر والعرفان

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ، ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك . لك الشكر أولاً وأخراً على نعمة العلم التي منحتنا إياها ، وعلى عونك وتسديد خطانا في اتمام هذا البحث .

نوجه الشكر إلى "والدينا العزيزين " لما قدموه لنا من مساندة ومجهود في تثبيت خطانا في مشوارنا التعليمي نسأل الله أن يحفظهم لنا.

ونتقدم بوافر الشكر في حق من بدل معنا جهده وأفادنا بخبرته وعلمه الواسع الأستاذ المشرف الدكتور "عمار زبيدي" وقبوله الاشراف على هذه المذكرة ، وعلى توجيهاته ومساعدته لنا

خلال مراحل هذا البحث فله منا فائق التقدير والاحترام ، ويجعل الله عمله في ميزان حسناته.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة الأستاذ الدكتور " ذوادي علي " على منحه لنا شرف رئاسة اللجنة ، والأستاذة "شاوش خولة " لمناقشتها هذا البحث ، جعل الله جهودهم في ميزان حسناتهم.

ونتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى جميع أساتذتنا الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم

نسأل الله أن يبارك فيهم وفي عملهم وأن يرعاهم ويحفظهم بحفظه.

وفي أخير نشكر كل زملائنا الطلبة الذين أزرونا وساندونا في إتمام هذا البحث ، وفي المسار الدراسي ككل ولكل من ساعدنا في إخراج هذا البحث سواء بالإرشاد والنصح ،

ونسأل الله للجميع الإخلاص والتوفيق والسداد والقبول.

وصلى الله على محمد وعلى آله وصحبه وسلم





فهرس المحتويات

قائمة الاختصارات و الرموز

الترجمة	المدلول	الاختصار، الرمز
Nano cellulose fibers	ألياف السليلوز النانوية	NCFs
Cellulose microfibrils	ألياف السليلوز الدقيقة	CMF
Cellulose nanocrystalline	السليلوز النانو بلوري	CNC
Microcrystalline cellulose	السليلوز الميكرو بلوري	MCC
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية	XDR
Thermal gravimetric analysis	التحليل الوزني الحراري	TGA
Scanning electron microscope coupled with element analyzer	مجهر المسح الإلكتروني المقترن بمحلل العناصر	SEM
Transmission electron microscope	المجهر الإلكتروني النافذ	TEM
Oil palm stem fibers	ألياف جذع نخيل الزيت	OPT
Fourier Transformation Infrared Spectroscopy	تحليل فورييه لتحويل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء	FT-IR
Degree of polymerization	درجة بلمرة	DP
Waste crown pineapple	نفايات تاج الاناناس	PCL
Mercerized cellulose	السليلوز المرسيريبيزد	MC
Mercerized sugar cane bagasse	تفل قصب السكر المرسيريبي	MMB
Acide Ethylène Diamine Tétracétique	ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك	EDTA
Polymethacrylic acid /cellulose	حمض البولي ميثاكريليك /السليلوز	PMAAC
Recycled newspaper fibers	ألياف الجرائد المعاد تدويرها	FCRNF
Modified natural cellulosic cotton fiber from Thora	الياف القطن السليلوزية الطبيعية المعدلة من الثوريا	Hg-C-TU
Reactive blue 21	اللون الأزرق التفاعلي 21	R-21
Modified cellulose flax shive	السليلوز المعدل من عشبة الكتان	MCFS
Oil palm fronds	سعف النخيل الزيتي	OPF
Methylene blue	أزرق الميثيلين	MB
Cellulosic waste orange peel	سليلوز مستخلص من قشر البرتقال	QWOP

Pectin beads	حببات البكتين	PB
Pectin and pectin/cellulose microfibrils beads	البكتين /ألياف السليلوز الدقيقة	PB-CF
Cationized rice husk cellulose	سليلوز قشر الأرز الكاتيوني	CRHC
Cellulose from rice husk	سليلوز قشر الأرز	CRH
Congo Red	احمر الكونغو	CR
Acid Black 24	حمض أسود-24	AB-24
Diamine Green B	ديامين أخضر-B	DG-B
Oil palm empty fruit bunch	فاكهة نخيل الزيت الفارغة	EFB
Auramine O	الصبغة السامة الموجبة	AO
Deoxyribonucleic acid	الحمض النووي الريبسي منقوص الاكسجين	DNA
Polyurethane foam polyurethane new bio	رغوة البولي يوريثان الحيوية الجديدة	PUF
The four types of adsorption isotarms	الأصناف الأربعة لايزوتارم الامتزاز	S, L, H, C
Bacterial cellulose	السليلوز البكتيري	BC
Ionic fluid therapy	المعالجة بالسوائل الايونية	ILS
Flame Atomic Absorption Spectrometer	مطياف الامتصاص الذري للهب	FAAS
ppm	جزء من المليون	Ppm
Acid treated lignite coal	الفحم الحجري المعالج بحمض	ALC
SODIUM hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
Ethylene diamine tetraacetic dianhydride	إيثيلين ديامين تتراسيتيك ديانهيدريد	EDTAD
Hydrochloric acid	حمض الهيدروكلوريك	HCl
Iron(III) oxide powder	مسحوق أكسيد الحديد الثلاثي	Fe ₃ O ₄
Copper	النحاس	Cu
Zinc	الزنك	Zn
Iron	الحديد	Fe
Lead	الرصاص	Pb
Mercury	الزئبق	Hg
Cadmium	الكادميوم	Cd
Sulfuric acid	حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄

Nitric acid	حمض النيتريك	HNO ₃
Phosphoric acid	حمض الفوسفوريك	H ₃ PO ₄
Perchlorhydric acid	حمض البيروكلوريديك	HClO ₄
Initial concentration of adsorbent (mg/L)	التركيز الابتدائي للمادة المازة (mg/L)	C ₀
Equilibrium concentration in solution (mg/L)	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/L)	C _e
Equilibrium adsorbent concentration on adsorbent (mg/g)	كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)	q _e
Adsorbent mass (g)	كتلة المادة المازة (g)	M
Solution volume(L)	حجم المحلول (L)	V
Langmuir isotherm constants (L/mg)	ثابت LANGMUIR (L/mg ⁻¹)	K _L
Maximum adsorption capacity (mg/g)	السعة العظمى للامتزاز (mg.g ⁻¹)	q _m
Amount of adsorbent (mmol or mg)	كمية المادة الممتزة (mmol أو mg)	X
Adsorbate mass (g)	كتلة الممتزات (g)	M
The amount of purity adsorbed per unit mass of adsorbent (mg/g)	مقدار النقاوة الممتزة لكل وحدة كتلة من الممتز (mg/g)	M/X
Freundlich isotherm constants	ثوابت FREUNDLICH	n _F , K _F
Pseudo first-order rate constant (1/min)	ثابت السرعة الحركية شبه الأولى (min ⁻¹)	K ₁
Adsorbed metal concentration at time t (mg/g)	الكمية المعدن الممتزة عند اللحظة t (mg/g)	q _t
Pseudo second-order rate constant (g/mg min)	ثابت سرعة الامتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g/mg.min)	K ₂
The Gibbs free energy(KJ/mol)	الاختلاف في الطاقة الحرة (KJ.mol ⁻¹)	ΔG
Ideal gas constant (8.314J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	ثابت الغازات المثالية (8.314J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R
Absolute temperature (k)	درجة الحرارة المطلقة (k)	T
Distribution constant (L/g)	ثابت التوزيع (L/g)	K _C
Time (min)	الزمن (min)	T

Enthalpy	التغير في الانتالبي	ΔH
Entropy	الاختلاف في الانتروبي	ΔS
Potassium Dichromate	ثنائي كرومات البوتاسيوم	$K_2Cr_2O_7$
pH	الاس الهيدروجيني	pH
Thermodynamic equilibrium constant (mol/l)	ثابت التوازن الترموديناميكي (l/mol)	K_L
Correlation coefficients	معامل الارتباط	R^2
Inverted absolute temperature	مقلوب درجة الحرارة المطلقة	1/K
Hexa chrome	الكروم السداسي	Cr (VI)

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجداول
18	جدول 1: تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة و السمية
22	جدول 2: خصائص الكروم
25	جدول 3: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي
38	جدول 4: أمثلة مختارة من دراسات سابقة المتعلقة بالمعالجة الفيزيائية
45	جدول 5: المواد والأجهزة المستخدمة في استخلاص السليلوز
49	جدول 6: المواد والأجهزة المستخدمة في العمل التجريبي
52	جدول 7: المعادلات الحركية والصيغ الخطية المستخدمة في هذه الدراسة
53	جدول 8: خصائص الايزوتارم
61	جدول 9: نتائج الدراسة الحركية
63	جدول 10: نتائج دراسة ايزوتارمات الامتزاز
65	جدول 11: نتائج الدراسة الترموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة
66	جدول 12: مقارنة بين كفاءة و نسبة الامتزاز لعملية امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على السليلوز المستخلص من مصادر مختلفة

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل
3	الشكل 1: الدراسات حول امتزاز الملوثات على السليلوز المستخلص من النفايات (Science direct)
6	الشكل 2: سليلوز نفايات القماش القطني
7	الشكل 3: سليلوز قشور الخيار
8	الشكل 4: مصادر السليلوز و نسب تواجده فيها
11	الشكل 5: المواد القائمة على السليلوز (MCC) لإزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة
11	الشكل 6: رغوة البولي يوريثان الجديدة القائمة على السليلوز لإزالة الميثيلين الأزرق.
12	الشكل 7: الامتزاز الحيوي للمعادن الثقيلة من المحلول المائي باستخدام نفايات السليلوز قشر البرتقال.
12	الشكل 8: مخلفات البرتقال: بخصائص امتزاز محسنة للأصباغ الكاتيونية
13	الشكل 9: امتزاز أيونات الزئبق من محلول مائي بواسطة أميد السليلوز الوظيفي من تفل قصب السكر
13	الشكل 10: إمكانية استعادة ألياف السليلوز من نفايات الصحف: لاستخدامها في امتزاز الصبغة
13	الشكل 11: الآلية الجزيئية لامتناس الأصباغ الأنيونية على سليلوز قشر الأرز من النفايات الزراعية.
14	الشكل 12: النفايات الزراعية لزيت النخيل كمادة حيوية من أجل معالجة مياه الصرف الصحي.
14	الشكل 13: استخلاص السليلوز من قشور الفول السوداني واستخدامه لمعالجة المياه.

15	الشكل 14: نانو سليولوز مشتق من نفايات نخيل التمر كماز للمعادن الثقيلة لمعالجة الوسط المائي.
15	الشكل 15: بلورات السليولوز النانوية القائمة على الخشب كماز للصبغة السامة الموجبة ، Auramine O لمعالجة المياه.
16	الشكل 16: مصادر تلوث الماء
17	الشكل 17: بعض المعادن الثقيلة
27	الشكل 18: أصناف ايزوتارم الامتزاز.
28	الشكل 19: ايزوتارم لنجمير للامتزاز
30	الشكل 20: ايزوتارم فروندليش
32	الشكل 21: رسم تخطيطي يوضح مكونات الألياف اللجنوسليولوز
33	الشكل 22: التركيبية الكيميائية للوحدات الأساسية للجنين.
33	الشكل 23: بعض الوحدات المكونة للهميسليولوز
34	الشكل 24: مثال على البنية الكيميائية للهميسليولوز
34	الشكل 25: التركيبية الكيميائية للسليولوز
36	الشكل 26: السليولوز البكتيري
42	الشكل 27: تطبيقات النانو سليولوز
44	الشكل 28: قشور الأرز
46	الشكل 29: مخطط العمل
48	الشكل 30: خطوات تحضير السليولوز من قشور الأرز
55	الشكل 31: تأثير التركيز الأولي Cr(VI)

57	الشكل 32: تأثير الأس الهيدروجيني pH على نسبة إزالة Cr(VI) من المحاليل المائية
59	الشكل 33: تأثير جرعة (NCFs) على نسبة إزالة أيون Cr(VI) من المحاليل المائية
61	الشكل 34: النموذج الحركي الزائف من الدرجة الأولى لامتناز Cr (VI) من المحاليل المائية باستخدام NCFs
63	الشكل 35: نمذجة ايزوتارم لنجمير
64	الشكل 36: منحنى ترموديناميكية امتزاز Cr(VI) على سطح (NCFs)

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى
-	الإهداءات
-	الشكر والعرفان
i	قائمة الاختصارات و الرموز
iii	قائمة الجداول
iv	قائمة الأشكال
-	قائمة المحتويات
1	المقدمة العامة
الفصل الأول: الدراسات السابقة	
03	1.1 تمهيد
04	2.1 تلخيص الدراسات السابقة
04	1.2.1 استخلاص السليلوز من النفايات
08	2.2.1 امتزاز الملوثات على السليلوز المستخلص من النفايات
الفصل الثاني بحث توثيقي	
16	1.1 تمهيد
16	2.1 المعادن الثقيلة
16	1.2.1 تعريف المعادن الثقيلة
17	2.2.1 تصنيف المعادن الثقيلة
18	3.2.1 مصادر المعادن الثقيلة
19	4.2.1 أشكال المعادن الثقيلة في الماء
20	5.2.1 التلوث بأيونات المعادن الثقيلة السامة
21	6.2.1 معلومات عامة عن المعدن المدروس (الكروم)
23	7.2.1 إزالة المعادن الثقيلة من المياه
24	3.1 الامتزاز
24	1.3.1 تعريف الامتزاز
24	2.3.1 أنواع الامتزاز
25	3.3.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز
26	4.3.1 ايزوتارم الامتزاز

27	5.3.11 أصناف ايزوتارم الامتزاز
28	6.3.11 نماذج ايزوتارم الامتزاز
30	7.3.11 حركية الامتزاز
31	8.3.11 الدراسة الترموديناميكية للامتزاز
32	4.11 المواد اللجنوسليلوزية
32	1.4.11 تعريف اللجنين
33	2.4.11 تعريف الهميسليلوز
34	3.4.11 تعريف السليلوز
35	5.11 المادة محل الدراسة (السليلوز)
35	1.5.11 المصادر الرئيسية للسليلوز
37	2.5.11 أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز
41	3.5.11 النانو سليلوز
42	4.5.11 مجالات استخدام السليلوز
الفصل الثالث: الأجهزة والطرق	
44	1.111 تمهيد
44	2.111 الطرق والتقنيات المستخدمة لاستخراج للسليلوز
44	1.2.111 مصدر السليلوز المستخدم
45	2.2.111 المواد والأجهزة
46	3.2.111 مخطط العمل
47	4.2.111 تحضير ألياف السليلوز بحجم النانو (NCFs)
49	3.111 طريقة تحضير و تخفيف المحلول الأساسي لأيون Cr(VI)
49	4.111 دراسة امتزاز Cr(VI) على ألياف السليلوز النانوي (NCFs)
49	1.4.111 المواد والأجهزة
50	2.4.111 طريقة العمل
50	3.4.111 تعيين سعة الامتزاز و نسبة الازالة
51	4.4.111 دراسة تأثير التركيز الابتدائي
51	5.4.111 دراسة تأثير الأس الهيدروجيني pH
51	6.4.111 دراسة تأثير جرعة ألياف النانو سليلوز (NCFs)
52	5.111 نمذجة الامتزاز

52	1.5.III ايزوتارم الامتزاز
52	2.5.III الدراسة الحركية
53	3.5.III الدراسة الترموديناميكية
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
54	1.IV تمهيد
54	2.IV دراسة الشروط المثلى لإزالة Cr(VI) من المحاليل المائية باستخدام (NCFs)
54	1.2.IV دراسة تأثير التركيز الابتدائي Cr(VI)
56	2.2.IV تأثير الأس الهيدروجيني pH
58	3.2.IV تأثير جرعة ألياف السليلوز النانوي (NCFs)
60	3.IV نمذجة نتائج الامتزاز
60	1.3.IV دراسة حركية الامتزاز
62	2.3. IV دراسة ايزوتارم الامتزاز
64	3.3.IV حساب الدوال الترموديناميكية
66	4.IV مقارنة بين كفاءة و نسبة الامتزاز لعملية امتزاز Cr(VI) من المحاليل على السليلوز المستخلص من مصادر مختلفة
67	الخلاصة العامة و التوصيات و الآفاق المستقبلية
69	المراجع العربية و المراجع الاجنبية
I	الملحق



المقدمة
العامّة

المقدمة العامة:

في العقود الأخيرة، أدت الأنشطة المحلية والزراعية والصناعية المتزايدة في جميع أنحاء العالم إلى إطلاق ملوثات مختلفة، مثل المعادن الثقيلة السامة والمواد العضوية في البيئة المائية[1]، حيث يعد حدوث التلوث بالمعادن الثقيلة في البيئة من أكبر المشاكل التي يواجهها الانسان بسبب سميتها واثارها المسببة للأمراض للكائنات الحية[2].

في الوقت الحاضر، يعد تلوث المياه بسبب وجود الكروم (Cr) أحد المشكلات الرئيسية[3]. يوجد الكروم في شكله الخام او كأشكال مركبة في الطبيعة، ويمكن ان يتواجد في اشكال أخرى من صنع الانسان. يتواجد الكروم في شكل Cr(III) و Cr(VI) في المياه[4-6]. و نظرا لارتفاع مخاطر سمية الكروم السداسي فانه من الضروري ازالته من المياه و مياه الصرف الصحي. حيث تم استخدام طرق وتقنيات مختلفة وتطبيقها في معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة [7, 8]. على سبيل المثال، التبختر[9]، التبادل الايوني[10]، الترشيح الغشائي[11]، الترسيب الكيميائي[12]، الطرق الكهروكيميائية[13]، الامتزاز[14, 15].

في الوقت الحالي، أصبح الامتزاز محور اهتمام لإزالة ايونات المعادن الثقيلة من المياه ومياه الصرف الصحي. ويرجع هذا الاهتمام الى إمكانية تجديد المادة المازة، وكفاءته العالية، والتكلفة المنخفضة، وإمكانية استرداد المعدن، وكونها بسيطة من حيث التشغيل[16]. وقد استخدمت العديد من المواد المازة لتطهير المياه، مثل الجرافين[17, 18] وانايبب الكربون النانوية[19, 20] والمواد المركبة[21, 22] و الكربون المنشط و الزيوليت واكسيد الالومين، الفحم الحيواني وهلام السليكا. على الرغم من ان المواد المازة التقليدية هي مواد مازة فعالة بسبب المسامية ومساحة السطح العالية، الا ان تكلفتها العالية وصعوبة تجديدها، تقيد تطبيقاتها على نطاق واسع[23]. لذلك تم العثور على النفايات المتولدة من الكتلة الحيوية لتكون مصدر بديل للمواد المازة، نظرا لسهولة توافرها من الغابات والنفايات الزراعية[24]، يمكن ان تكون النفايات الزراعية

واستخدامها نهجا فعالا لإعداد مواد مازة مستدامة كالسليولوز. حيث يمكن استخلاص السليولوز من العديد من النفايات الزراعية كقشر الموز [25]. قش الخشب و الخيزران و القمح، بذور الكتان [26]. قشور البطاطا [27]. ساق الذرة [28]. قش الأرز [29]. قشور البرتقال [30]. قشور الثوم [31]. و العديد من النفايات الزراعية الأخرى.

وقد تم استخدام السليولوز في العديد من عمليات الامتزاز حيث استخدم السليولوز المستخلص من لب القصب في إزالة النحاس من المحاليل المائية [32]. و السليولوز المستخلص من مخلفات البرتقال في إزالة الاصبغ الكاتيونية و المعادن الثقيلة [33, 34]. اما السليولوز المستخلص من تفل قصب السكر فقد استخدم في عملية امتزاز الزئبق [35]. و استخدم السليولوز المستخلص من قشر الأرز في امتزاز الاصبغ الانيونية [36]. في هذا البحث سنهتم باستخلاص مادة السليولوز من قشر الأرز لاستخدامه في عملية إزالة الكروم السداسي من المحاليل المائية. ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قسمت الى جزئين نظري وتطبيقي تسبقهما مقدمة عامة وتليهما خلاصة تتضمن بعض التوصيات.

الجزء النظري:

الفصل الأول: الدراسات السابقة، والتي تناولنا فيها بالتفصيل أهم الدراسات لعشر سنوات الأخيرة الخاصة بتحضير وامتزاز السليولوز للملوثات.

الفصل الثاني: بحث توثيقي، حيث تناولنا فيه عموميات حول كل من المعادن الثقيلة والألياف السليولوزية والامتزاز وكذا الملوثات اللاعضوية.


الجزء التطبيقي:

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق، وقدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة لتحضير كل من السليولوز وكذا آلية الامتزاز وفقا للدراسات المختارة للدراسة.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل اليها حيث قمنا بتحليلها ومناقشتها وكذا مقارنتها بدراسات ذات علاقة.



الجزء النظري



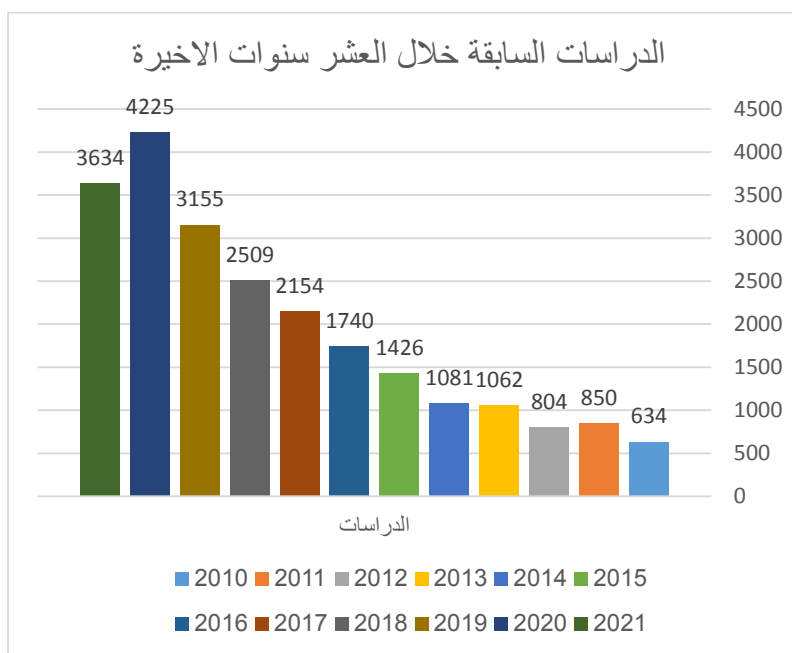
الفصل الأول

الدراسات السابقة

1.1 تمهيد:

في العقود الأخيرة، أدت الأنشطة المحلية والزراعية والصناعية المتزايدة في جميع أنحاء العالم إلى إطلاق ملوثات مختلفة، مثل المعادن الثقيلة السامة والأنيونات غير العضوية والمواد العضوية والملوثات الدقيقة والمغذيات في البيئة المائية. تعد إزالة هذه الأنواع الواسعة من الملوثات من أجل جودة أفضل للمياه لمختلف الأنشطة قضية ناشئة وهناك حاجة إلى تقنية معالجة قوية وصديقة للبيئة لهذا الغرض [1].

من المعروف أنه يمكن الحصول على المواد السليلوزية من مصادر طبيعية مختلفة ويمكن استخدامها كمواد مازة رخيصة. لديها القدرة على امتزاز أيونات المعادن الثقيلة والملوثات المائية الأخرى بشكل كبير عند المعالجة الكيميائية. نستعرض في هذا الفصل استخدام السليلوز المستخلص من النفايات في امتزاز الملوثات المائية، كما هو متاح في الأدبيات [1].



الشكل 1: الدراسات حول امتزاز الملوثات على السليلوز المستخلص من النفايات
(Science direct)

2.I تلخيص الدراسات السابقة:

1.2.I استخلاص السليلوز من النفايات:

- في سنة 2010 تم عزل وتوصيف ألياف السليلوز الدقيقة من نفايات ألياف الموز. حيث قام الباحثون بتحليل ألياف نفايات الموز المبيضة تحت ظروف مختلفة، وقد كشفت دراسة (XDR) أن السليلوز الناتج بالتحلل المائي كان أكثر بلورية من ألياف الموز [25].
- اما في سنة 2011 فقد قام الباحثون بعزل ألياف السليلوز النانوية (CNFs) من أربعة أنواع من ألياف السليلوز النباتية عن طريق المعالجة الكيميائية بالموجات فوق الصوتية. كانت (CFNs) المستخرجة من ألياف قش الخشب والخيزران والقمح ذات اقطار موحدة من 10-40 نانومتر، في حين أن الاليف النانوية للكتان لم تكن متجانسة بسبب احتوائها على نسبة عالية من السليلوز في البداية [26].
- تم استخلاص البلورات النانوية للسليلوز من قشر البطاطا في سنة 2012 عن طريق المعالجة القلوية ثم التحلل المائي الحمضي. و قد كشفت صور (TEM) ان متوسط طول الاليف للبلورات النانوية الناتجة كان 410 نانومتر مع نسبة عرض الى ارتفاع 41 نانومتر [27].
- اما في سنة 2013 فقد تم استخلاص السليلوز من قشر البرتقال باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ككاشف، و (EDTA) كمخلب. حيث كان إنتاج السليلوز 24.06% [30].
- في سنة 2014 تم اختيار قشور الثوم كمصدر جديد للمواد السليلوزية. تم عزل ألياف السليلوز الدقيقة (CMF) وبلورات السليلوز النانوية (CNC) من ألياف جلد الثوم عن طريق المعالجة القلوية والتحلل الحمضي. وقد تم الكشف عن الألياف الخام، (CMF)، و (CNC) لجلد الثوم بأجهزة التحليل (FT-IR)، و (TGA)، و (XRD)، (SEM)، (TEM). تمت إزالة معظم اللجنين والهيميسليلوز بعد

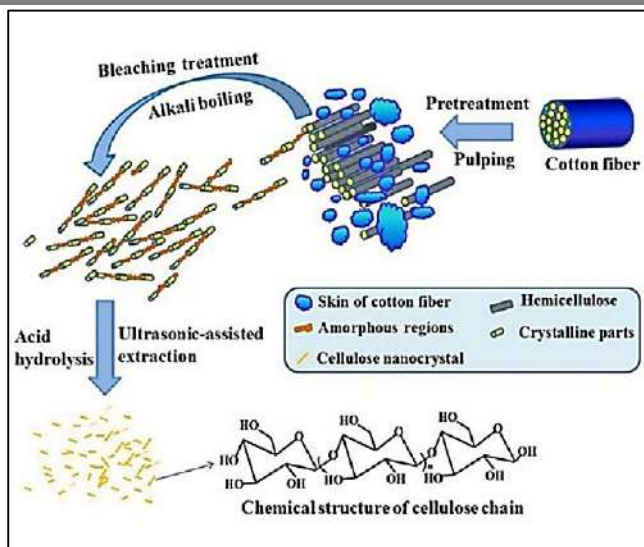
المعالجة الكيميائية، حيث زادت درجة تبلور (CMF) و (CNC) مقارنة بالألياف الخام. كانت درجة

التبلور 35% و 45% و 63% للألياف الخام و (CMF) و (CNC) على التوالي [31].

- تم عزل بلورات السليلوز النانوية في سنة 2015 من جذع نخيل الزيت (*Elaeis guineensis*) باستخدام طريقة التحلل المائي الحمضي. أظهرت النتائج أن البلورات النانوية المعزولة من ألياف جذع نخيل الزيت الخام (OPT) وألياف (OPT) المعالجة بالماء الساخن كان متوسط قطرها 7.67 نانومتر و 7.97 نانومتر وطول 397.03 نانومتر و 361.70 نانومتر على التوالي. و تراوحت الطبيعة البلورية للبلورات النانوية المعزولة من (OPT) الخام والياف (OPT) المعالجة بالماء الساخن من 68 إلى 70% [37].

- في سنة 2016 خضعت نفايات سيقان التبغ للانفجار بالبخار لإنتاج اللب من أجل الحصول على السليلوز النانوي (NFC). تمت معالجة لب ورق الكافور في نفس الظروف لإنتاج (NFC)، والتي استخدمت لاحقاً للمقارنة مع (NFC) من نفايات سيقان التبغ. أظهر الفحص المجهر الإلكتروني مع انبعاث ميداني وجود ألياف نانوية أعلى في لب جذع التبغ مما هو عليه في لب ورق الكافور التجاري بعد التكرير [38].

- تم تحضير بلورات السليلوز النانوية (CNCs) سنة 2017 من نفايات القماش القطني واستخدم قطن إزالة الشحوم كمقارنة. تم استخلاص السليلوز أولاً عن طريق المعالجات القلويات والتبييض، ثم تم عزل (CNC) باستخدام محلول حمضي مائي تحت ظروف خاضعة للرقابة، وأظهرت الأجهزة أن (CNC) التي تم الحصول عليها من نفايات القماش القطني لها مؤشر تبلور مرتفع بلغ $55.76 \pm$ 7.82%. وأظهرت النتائج أيضاً أن نطاقات أطوال وقطر (CNC) المستخرجة من نفايات القماش القطني كانت من 28 إلى 470 نانومتر ومن 3 إلى 35 نانومتر [39].

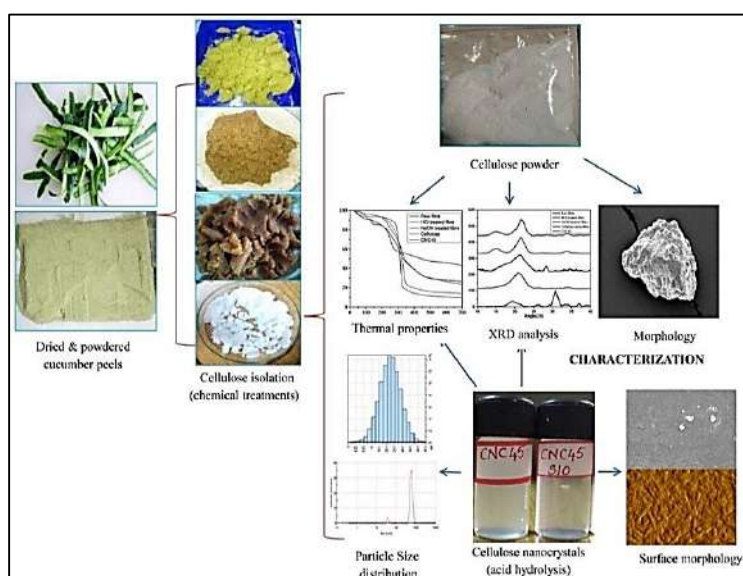


الشكل 2: سليولوز نفايات القماش القطني

- تم تحضير السليولوز (MCC) من نفايات الشاي بالتحلل المائي الحمضي في هذه الدراسة [40]. في ظل الظروف المثلى (نسبة الحمض إلى المواد 1:20، تركيز حمض HCl 1.5mol / l، 65C⁰ درجة مئوية، 90 دقيقة)، كان العائد و (DP) من نفايات الشاي (MCC) 86.7% و 145% على التوالي. أشار تحليل فورييه للتحويل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وحيود الأشعة السينية (XRD) إلى أن نفايات الشاي (MCC) لها بنية سليولوزية وكانت من النوع الأول من السليولوز.
- تم استخراج (CNC) بنجاح من نفايات تاج الاناناس (PCL) باستخدام المعالجات الكيميائية تليها التحلل الحمضي باستخدام حامض الكبريتيك. أكدت نتائج (FT-IR) إزالة المركبات غير السليولوزية من (PCL) من خلال المعالجات القلوية والتبييض. أظهر (SEM) و (AFM) أنه تم تقليل قطر ألياف (PCL) من 18 ميكرومتر إلى 39 نانومتر بعد تفاعل التحلل المائي، مما أدى إلى تشكيل (CNC) بشكل يشبه القضيب. أظهر (CNC) الذي تم الحصول عليه بنية بلورية من (السليولوز ا) مع مؤشر تبلور عالٍ (73%) [41].

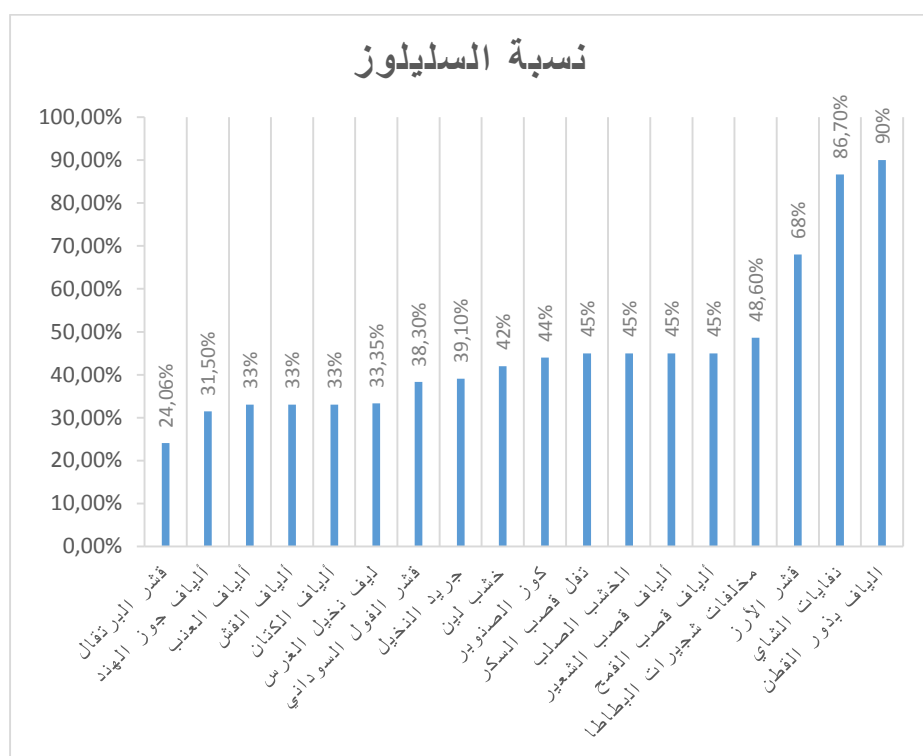
- وقد نشرت دراسة في سنة 2019 أيضا كان الهدف منها هو استكشاف استخدام سيقان الورد المتبقية كمصدر لألياف السليلوز النانوية (CNFs). كانت درجة تبلور الياف السليلوز المستخلصة من سيقان الورد (CNFs) 56.2%. وقد اشارت نتائج التحليل الى وجود السليلوز من النوع الأول. النتائج واعدة للاستفادة من المخلفات الزراعية لعزل (CNFs) وتطبيقها في مصفوفات البوليمر كمواد تقوية [42].

- تم استخدام نفايات قشور الخيار (Cucumis sativus) في سنة 2020 باعتبارها مصادر سليلوزية محتملة، لاستخراج بلورات السليلوز النانوية (CNCs)، وتم تمييزها في هذه الدراسة [43]:
 . تم استخراج بلورات السليلوز النانوية (CNCs) من قشور الخيار بنجاح.
 . كانت بلورات السليلوز النانوية (CNCs) المتحصل عليها على شكل قضيب.
 . أظهرت (CNCs) درجة تبلور عالية واستقرارًا غروانيًا وحراريًا ممتازًا.
 . يمكن استخدام (CNCs) المطورة لتحسين وظائف الأفلام القابلة للتحلل.



الشكل 3: سليلوز قشور الخيار

- و قد تناولت دراسة في نفس السنة سلسلة من العمليات لعزل السليلوز الدقيق عن غمد النخيل باستخدام طريقة كيميائية معدلة لمراعاة التكلفة المنخفضة وسرعة الإنجاز وتوصيفها باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومجهر المسح الإلكتروني المقترن بمحلل العناصر (SEM / EDX). أظهرت النتائج أن طريقة الاستخلاص نجحت في الحصول على ألياف مجهرية نقية للغاية بعرض 2-10 ميكرومتر مع مؤشر تبلور يساوي 79.21%، وتحتوي على السليلوز ا و ا || [44].



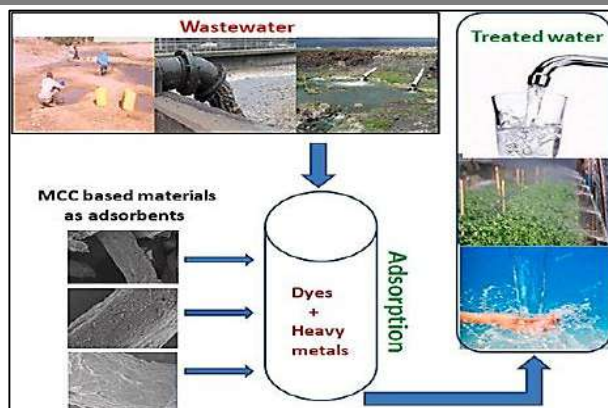
الشكل 4: مصادر السليلوز و نسب تواجده فيها

2.2.I امتزاز الملوثات على السليلوز المستخلص من النفايات:

- في سنة 2010 تم تحضير السليلوز المعدل كيميائياً من السليلوز المرسييريذ (MC) وتفل قصب السكر المرسييري (MMB)، باستخدام ثنائي هيدريد ايثيلين امينيتراسيتيك (EDTAD) كعامل تعديل. واستخدم لإزالة ايونات Ca(II) و Mg(II) من المحاليل المفردة. وقد أظهرت قدرة الامتزاز القصوى لتلك الايونات تتراوح من (15.6 إلى 54.1 mg/g) [45].

- وأيضاً في سنة 2010 تم تحضير جل الامتزاز من نفايات البرسيمون، وهي مادة سليولوزية غنية بمركبات البوليفينول، تم تحضيره عن طريق ربط نفايات البرسيمون بحمض الكبريتيك المركز. ثم تم اختبار هذا الجل لامتزاز ايونات معادن مختلفة مثل $Cr(VI)$ و $Fe(III)$ و $Zn(II)$ و $Pb(II)$ من محلول مائي. وقد أظهرت قدرة تحمل قصوى تبلغ $(7.18 \text{ mol kg}^{-1})$ عند $pH=1$ [46].
- كما تم تحويل في سنة 2012 النفايات السليولوزية إلى منتج صناعي ذي قيمة، وذلك عن طريق التبييض في خطوة واحدة وتطعيم حمض الميثاكريليك على هذه النفايات، باستخدام نظام الأكسدة والاختزال لكوريت الصوديوم /برمنجنات البوتاسيوم. وقد تم استخدام البوليمر المشترك لحمض البولي ميثاكريليك /السليولوز (PMAAC) كمتزاز لكاتيونات ثنائية التكافؤ مختلفة. وعند شروط تجريبية مثلى، تم استخدام (PMAAC) لإزالة الكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل (Cu^{+2}) و (Co^{+2}) و (Ni^{+2}) من مياه الصرف بكفاءة امتزاز تبلغ (250 mg/g) [47].
- في سنة 2013 تم تعديل السليولوز من عشبة الكتان مع مجموعات الامونيوم الرباعية لتسهيل إزالة صبغة حمراء تفاعلية (RR228) في وسط مائي. حيث كان معدل امتصاص الصبغة هو (190 mg/g) عند رقم هيدروجيني 3 تحت جرعة (0.4 g l^{-1}) وتركيز اولي (80 mg l^{-1}) [48].
- وأيضاً في سنة 2013 تم استخراج السليولوز من ألياف الجرائد المعاد تدويرها (FCRNF)، واستخدم كمادة ماصة لإزالة صبغة (Remazol Turquoise Blue G-133) من المحاليل المائية. و كانت سعة الامتزاز القصوى هي (524 mg g^{-1}) [49].
- في سنة 2014 تم تصنيع الياف مخلبية مطعمة بالأيونات على اساس الياف القطن السليولوزية الطبيعية المعدلة من الثوريا (Hg-C-TU) باستخدام بعض التقنيات، تم استخدام هذه الالياف للإزالة الانتقائية ل (Hg^{+2}) من محلول مائي. وقد بلغت قدرات الامتزاز القصوى $(110.3 \text{ mg g}^{-1})$ [50].

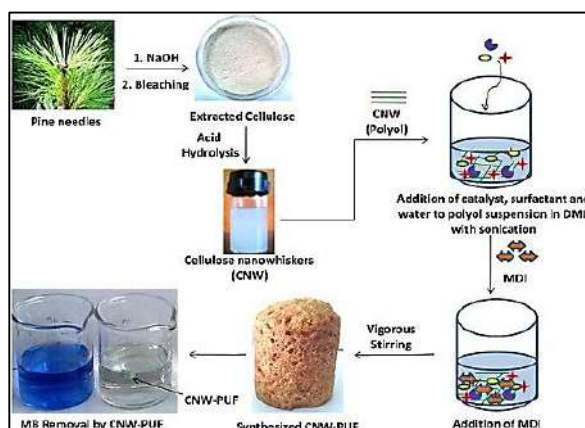
- في سنة 2015 تم فصل السليلوز عن عشبة الكتان وتعديله عن طريق التحويل الرباعي تحت المعالجة بالموجات فوق الصوتية لإزالة اللون الأزرق التفاعلي 21 (R-21). حيث تم ربط السليلوز عبر مجموعات الأمونيوم المزدوجة الرباعية أو تطعيمه بهيكل $-N^+ -C -C -N-$ أي انه تم تدمير البنية البلورية للسليلوز وتغيير الأشكال السطحية بشكل واضح بعد التعديل. كانت درجة الاستبدال 0.216. بلغت أقصى سعة امتزاز تم الوصول إليها (R-21) على السليلوز المعدل من عشبة الكتان 543 mg/g (MCFS) [51].
- صممت دراسة نشرت في سنة 2015 وصنعت مادة جديدة لامتزاز المعادن الثقيلة القائمة على السليلوز. حيث تمت معالجة أحد أنواع سليلوز لب القصب مسبقاً تحت الميكروويف 200w لمدة 3 دقائق قبل تفاعل الإيبوكسدة، والتشكيل، وتفاعل السلفنة المعزز بالموجات فوق الصوتية. تم التطعيم بمجموعات إمتزاز المعادن الثقيلة N و S على سليلوز لب القصب. في ظل الظروف المثلى، قدرت كمية الامتزاز لـ Cu^{+2} (35.2 mg/g). بالمقارنة مع المميزات الأخرى القائمة على السليلوز، يمكن تحضير هذا النوع من المميزات بسهولة وإعادة تدويرها بشكل فعال [32].
- وفي نفس السنة تم استخدام السليلوز الناعم من لب قش القمح كمادة مازة حيوية لإزالة الرصاص $Pb(II)$ في المحاليل المائية بعد المعالجة المسبقة بجهاز الموجات فوق الصوتية والسلفنة. تم امتزاز $Pb(II)$ بكفاءة (1.2 mmol/g) من المحلول بواسطة السليلوز النانوي المسلفن. وبالتالي، فإن المواد السليلوزية النانوية والمُسلفنة هي بدائل خضراء واعدة لاستعادة المعادن من المحاليل المائية [52].



الشكل 5: المواد القائمة على السليلوز (MCC) لإزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة [53]

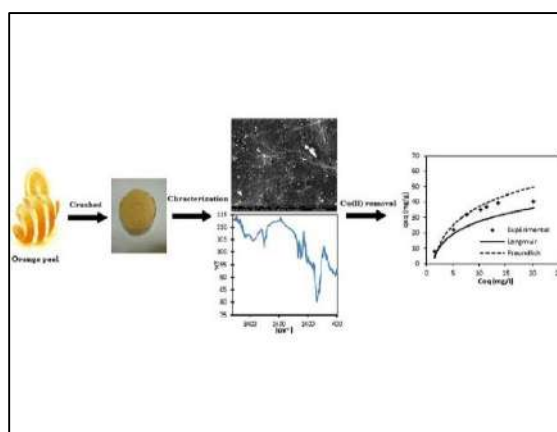
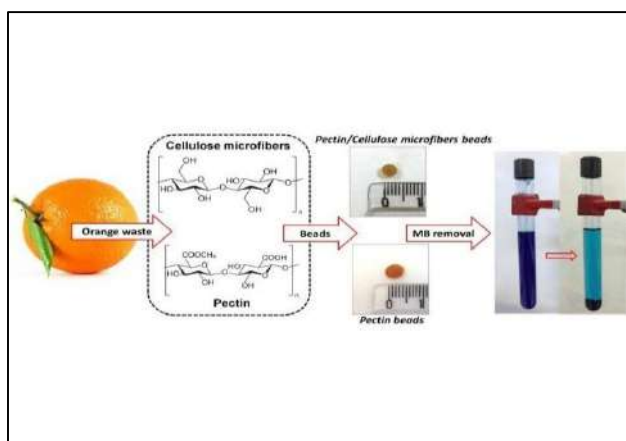
- في سنة 2016 تم عزل السليلوز (MCC) من لب سعف النخيل الزيتي (OPF). وتم استخدامه لإزالة الميثيلين الأزرق (MB) في المحاليل المائية. حيث قدرت سعة الامتزاز لـ (MB) بـ $(51.811 \text{ mg g}^{-1})$ [54].

- وفي نفس السنة تم تطوير رغوة البولي يوريثان الحيوية الجديدة (PUF) من السليلوز النانوي المستخرج من إبر الصنوبر. ثم تم تمييز (PUF) المركب باستخدام تقنيات مختلفة و تطبيقه للإزالة السريعة والمستمرة لمخلفات المياه السائلة باستخدام صبغة الميثيلين الزرقاء (MB) كمادة ملوثة نموذجية من محاليلها المائية (الشكل 6). كانت إزالة (MB) كاملة تقريبا بسعة امتزاز تبلغ (554.8 mg/g) [55].



الشكل 6: رغوة البولي يوريثان الجديدة القائمة على السليلوز لإزالة الميثيلين الأزرق.

- اما في سنة 2017 فقد نشرت أوراق بحثية تناقش امتزاز أيونات النحاس (Cu^{+2}) من المحاليل المائية على نفايات سليولوز قشر البرتقال (QWOP) (الشكل 7). وتمثلت قيمة سعة الامتزاز القصوى ل (QWOP) لايونات النحاس (63 mg/g) [34].
- تم تصنيع حبات البكتين الصديقة للبيئة والبكتين / ألياف السليولوز الدقيقة (PB) و (PB-CF) باستخدام مركبات مستخرجة من قفل البرتقال، وهي نفايات صلبة من صناعة الأغذية. تم اختبار قدرة (PB) و (PB-CF) على الامتزاز من أجل إزالة الميثيلين الأزرق (MB) من المحلول المائي (الشكل 8) والذي كشف عن قدرة امتزاز قصوى تبلغ (1550.3 mg/g) ل (PB) و (2307.9 mg/g) ل (PB-CF) [33].

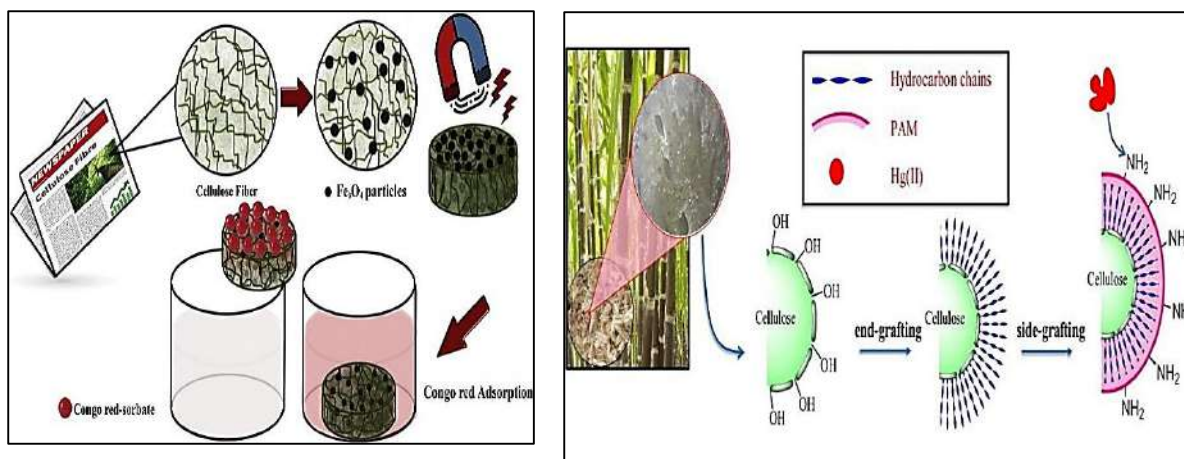


الشكل 8: مخلفات البرتقال: بخصائص امتزاز محسنة للأصباغ الكاتيونية

الشكل 7: الامتزاز الحيوي للمعادن الثقيلة من المحلول المائي باستخدام نفايات السليولوز قشر البرتقال.

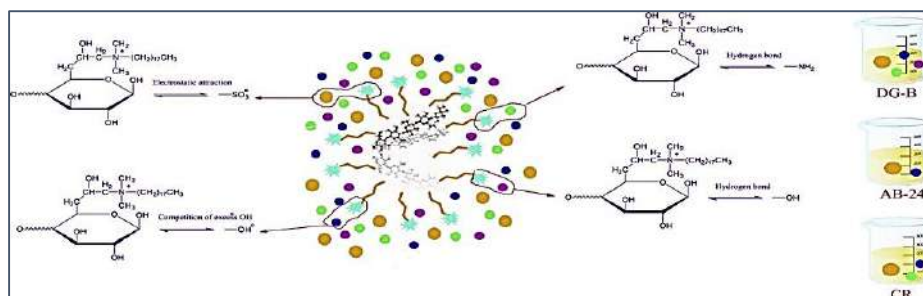
- في سنة 2018 حضرت مادة مازة فعالة جديدة تعتمد على السليولوز من خلال تفاعلين شائعين، اشتملا على أسترة سليولوز قصب السكر مع حمض دهني زائد وتفاعل تطعيم بولي أكريلاميد ببء الأشعة فوق البنفسجية. يمكن للمادة المازة المحضرة ان يمتاز عليها أيون $Hg(II)$ بشكل فعال من مياه الصرف الصحي (الشكل 9). نظرا لوفرة مجموعات الأميد، تُظهر الممتزات القائمة على السليولوز أداء امتزاز ممتازا لإزالة أيون $Hg(II)$ من المحلول المائي مع قدرة امتزاز قصوى تبلغ (178 mg/g) [35].

- في نفس السنة تم استخراج السليلوز بنجاح من نفايات الصحف بدرجة نقاء عالية. ثم تم تطويره كمركب مع مسحوق (Fe_3O_4) . وقد حضر المركب بتقنية التجفيف بالتجميد لإزالة الماء وخلق المسامية. بعدها استخدم المركب المحضر كمادة مازة لإزالة صبغة الكونغو الحمراء من المحاليل المائية (الشكل 10) [56].



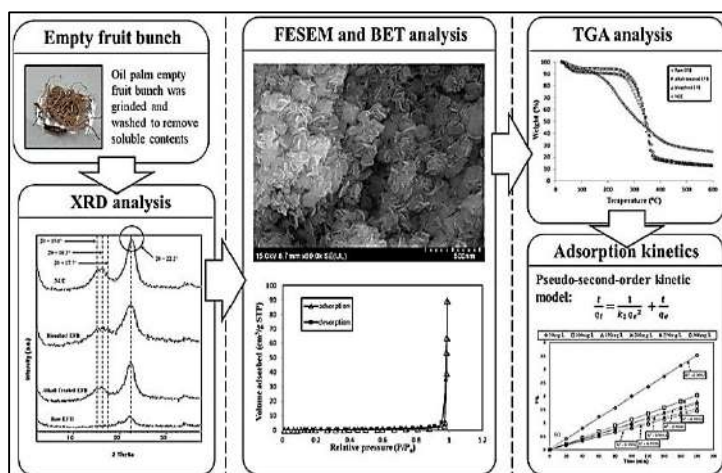
الشكل 9: امتزاز أيونات الزئبق من محلول مائي بواسطة أميد السليلوز الوظيفي من تفل قصب السكر

- الشكل 10: إمكانية استعادة ألياف السليلوز من نفايات الصحف: لاستخدامها في امتزاز الصبغة
- صمم سليلوز قشر الأرز الكاتيوني (CRHC) سنة 2019 وتم تصنيعه عن طريق إدخال مجموعة هيدروكسي بروبيلوكتاديسيلد ميثيل الأمونيوم على البنية الجزيئية لسليلوز قشر الأرز (RH). حيث أجريت دراسات الامتزاز لتقييم أداء الامتزاز ل (CRHC) على Congo Red (CR) و Acid Black24 و (AB-24) و Diamine Green B (DG-B) (الشكل 11). تم العثور على قدرة امتزاز القصوى ل (CR) و (AB-24) و (DG-B) على (CRHC) ($207.15; 268.88; 580.09 \text{ mg g}^{-1}$) على التوالي [36].



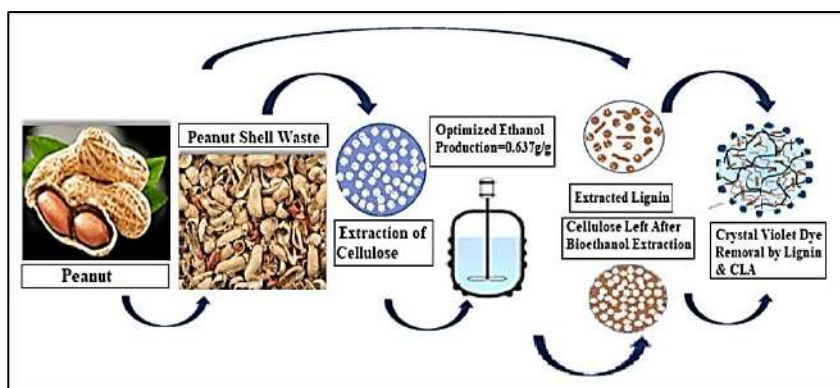
الشكل 11: الآلية الجزيئية لامتصاص الأصباغ الأنيونية على سليلوز قشر الأرز من النفايات الزراعية.

في نفس السنة عزل السليلوز البلوري النانوي (NCC) من مخلفات الكتلة الحيوية لنخيل الزيت، أي حفنة فاكهة نخيل الزيت الفارغة (EFB) من خلال عملية متعددة الخطوات لإثبات قدرتها العالية كمادة مازة لمعالجة ملوثات النفايات السائلة (الشكل 12). و قد تم تسجيل قدرة امتزاز قدرت ب (50.91 mg/g) لمحلول (MB) (50 mg/L) بجرعة مازة منخفضة تصل إلى (0.066 mg/ml) [57].



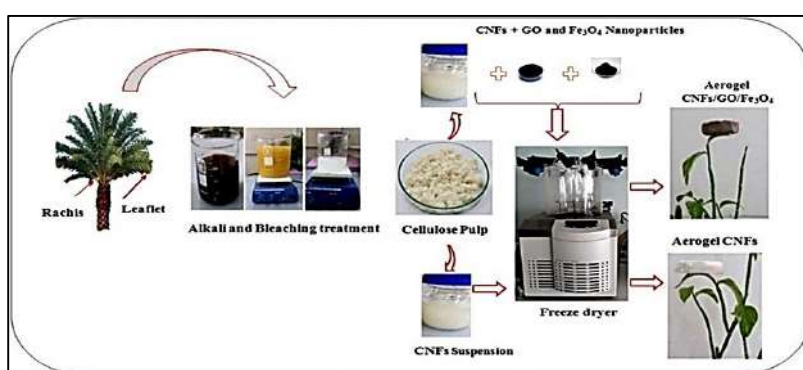
الشكل 12: النفايات الزراعية لزيت النخيل كمواد مازة حيوية من أجل معالجة مياه الصرف الصحي.

- ركزت دراسة نشرت في سنة 2020 على عزل السليلوز (CMC) من النفايات الزراعية (قشر الفول السوداني) و تقييم تطبيقها المحتمل في معالجة مياه الصرف الصحي. تم استخدام السليلوز لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي (الشكل 13)، كانت السعة القصوى للامتزاز التي اظهرها السليلوز تقدر ب68% [58].

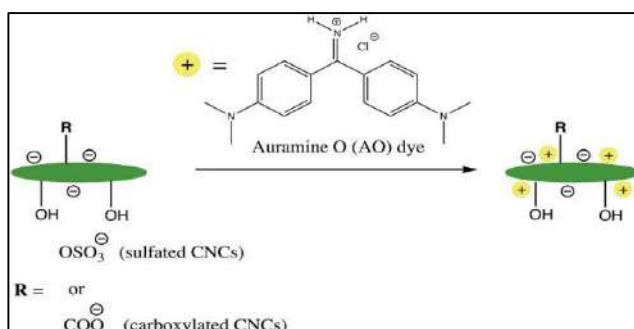


الشكل 13: استخلاص السليلوز من قشور الفول السوداني واستخدامه لمعالجة المياه.

- وفي دراسة أخرى سنة 2020 حضر كريوجيل (Cryogels) جديد قائم على أساس حيوي كميتمتازات من نفايات شجرة النخيل (*Phoenix dactylifera L*) (الشكل 14). حيث تم تحضير الياف السليلوز النانوية (CNFs) وكريوجيل السليلوز النانوي المعدل بنسبة 10% واستعمل كل من Fe_3O_4 و GO كمادة مألئة بواسطة منهجية التجفيف بالتجميد (CNFs/GO/Fe₃O₄). تم التحقيق في إزالة أيونات الكروم (VI) والرصاص (II) و الزئبق (II) و حددت قدرة امتزاز Pb(II) و Hg(II) و Cr(VI) على (CNFs) (cryogels) (Fe_3O_4 / GO) بـ 126.58 و 36.70 و 73.52 mg/g على التوالي [59].



- الشكل 14: نانو سليلوز مشتق من نفايات نخيل التمر كماز للمعادن الثقيلة لمعالجة الوسط المائي.
- في عمل نشر سنة 2020، تم فحص البلورات النانوية السليلوزية الغروية القائمة على الخشب (CNCs) في أشكالها الأنيونية (الكبريتية والكربوكسيلية) كمادة مازة نانوية من أجل الإزالة الفعالة للسموم الموجبة (Auramine O (AO) (الشكل 15)). تم إجراء تجارب الامتزاز الدفعي حيث تم الحصول على أعلى نسبة إزالة (82%) وقدرة امتصاص (20mg/g) لشبكات (CNC) المكبرتة [60].



- الشكل 15: بلورات السليلوز النانوية القائمة على الخشب كماز للصبغة السامة الموجبة ،
Auramine O لمعالجة المياه.



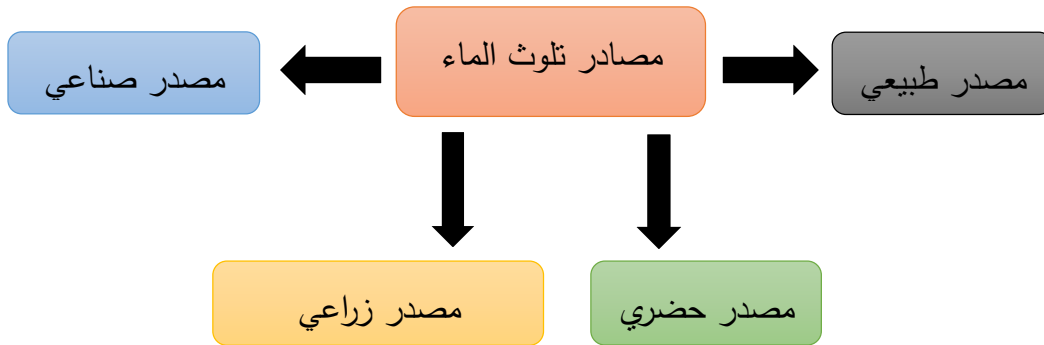
الفصل الثاني

بحث توثيقي

1.II تمهيد :

يعتبر التلوث المائي من أهم أخطر الملوثات البيئية وذلك لأجل حاجة الإنسان الماسة للماء، ويرتبط بقاءه ببقاء الماء ونقائه. إلا انه على الرغم من ذلك لم يحسن التعامل معه نتيجة ازدياد الأنشطة السكانية والزراعية والصناعية خاصة المناطق القريبة من مصادر هذه المياه، مما قلل من خواصها الطبيعية والكيميائية نتيجة ازدياد تركيز العديد من الملوثات في هذه المياه.

لذلك يعد الامتزاز من أهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الأخرى، فضلا عن كلفته الاقتصادية الأقل، وقد اتجه العديد من الباحثين حديثا إلى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي ولا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات مخلفات الحياة قبل طرحه إلى البيئة[61].



الشكل 16: مصادر تلوث الماء

2.II المعادن الثقيلة:

1.2.II تعريف المعادن الثقيلة:

تعريفات المعادن الثقيلة متعددة وتعتمد على السياق الذي نحن موجودون فيه، وكذلك هدف الدراسة التي سنتفد. من وجهة نظر علمية وتقنية بحتة، يمكن تعريف المعادن الثقيلة كما يلي:

▪ أي معدن له كثافة أكبر من $(5g/cm^3)$.

▪ أي معدن ذي العدد ذري مرتفع، أكبر بشكل عام من الصوديوم ($Z=11$).

▪ أي معدن قد يكون ساما للأنظمة البيولوجية.

يستخدم بعض الباحثين تعاريف أكثر تحديدا. الجيولوجي على سبيل المثال، سوف يعتبر المعدن الثقيل أي

معدن يتفاعل مع البيريميدين. في معالجة النفايات السائلة، المعادن الثقيلة ذات الأهمية هي: Pb, Se, Zn ،

Ni, Hg, Cr, Cd في العلوم البيئية، عادة ما تكون المعادن الثقيلة المرتبطة بمفاهيم التلوث والسمية: Cr

، $Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn$ [62].



الشكل 17: بعض المعادن الثقيلة

2.2.II تصنيف المعادن الثقيلة:

المعادن الأساسية: هي عناصر لا غنى عليها للعديد من العمليات الخلوية وتوجد بنسب قليلة جدا في

الأنسجة البيولوجية، قد يصبح بعضها ساما عند تجاوز التركيز عتبة معينة. هذه حالة النحاس (Cu) والزنك

(Zn) والحديد (Fe).

المعادن السامة: لها طابع ملوث مع تأثيرات سامة للكائنات الحية حتى عند التراكيز المنخفضة. ليس لديهم

أي آثار مفيدة للخلية. هذه هي حالة الرصاص (Pb) و الزئبق (Hg) و الكاديوم (Cd) [63].

جدول 1: تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة و السمية

المعدن	النبات	الحيوان	الكثافة
Cd	T	a T	8.65
Cr	/	E	7.20
Cu	ET	ET	8.92
Ni	T	E	8.9
Pb	T	T	11.34
Zn	ET	E	7.14
Mn	ET	E	7.20

أساسية وسامة عند ارتفاع كثافتها=ET الأساسية=E سام T=a

3.2.II مصادر المعادن الثقيلة :

3.2.II أ المصادر الطبيعية:

تتعلق العناصر الثقيلة إلى البيئة المائية بصورة طبيعية من خلال العمليات الجيولوجية ومنها عمليات التعرية، وتصل هذه المعادن من المصدر الطبيعي الأصل وهي الصخور والترسبات إلى البيئة المائية، وهذه المعادن المنطلقة تكون ذائبة أو عالقة في مياه الأمطار المنجرفة على سطح الأرض أو عالقة في الهواء لتنتقل بواسطة الرياح من مكان إلى آخر [64, 65].

وتعد الأنشطة البركانية أيضا من المصادر الطبيعية التي تساهم في تلوث البيئة المائية، ويمكن أن تصل الأمطار الحامضية المحملة بمختلف الملوثات ومنها العناصر، كما تتمكن هذه الأمطار من إذابة في التربة وتحرير العناصر الثقيلة إلى المياه.

II.3.2. ب النشاط الصناعي :

مخلفات الصرف الصحي الصناعي: ان اغلب الحمأة تحتوي على تراكيز عالية من المعادن السامة، إلا ان حمأة الصرف الصناعي تحتوي على ملوثات غير عضوية بتراكيز أعلى مقارنة مع حمأة الصرف الصحي.

المخلفات الصلبة والسائلة: تحتوي مخلفات المنازل السائلة والصلبة على نسب معتبرة من المعدن الصغرى والثقيلة وذلك بسبب دفنها أو إلقائها في التربة مما يؤدي إلى انتقالها إلى المياه الجوفية [66]. الصناعات تعد مصادر تلوث بالمعادن ومنها الصناعات البترولية ، المصافي النفطية، مصانع الحديد، الصلب، النحاس، الزجاج، الألمنيوم، مصانع الدباغة، الأسمدة، المبيدات، وغيرها من الصناعات المختلفة [67].

II.4.2. أشكال المعادن الثقيلة في الماء :

توجد المعادن الثقيلة في البيئة المائية على ثلاثة أشكال [68] هي :

أ. المعادن الثقيلة الذائبة (Dissolved heavy metals): وتمثل العناصر المتواجدة في الطور

المائي، والتي تمر خلال ورق الترشيح قطره فتحاته ($0.45 \mu m$) عند ترشيح عينة من الماء.

ب. المعادن الثقيلة الدقائقية (Particulate heavy metals): وتشمل العناصر الموجودة مع المواد

العالقة داخل مكونات المياه، والتي لا تستطيع المرور خلال أوراق ترشيح قطر فتحاتها ($0.45 \mu m$)

عند الترشيح عينة المياه.

ج. المعادن الثقيلة في الرواسب القاعية: وتتضمن:

العناصر المتبادلة (Exchangeable metals): تشمل العناصر التي لا تدخل ضمن التركيب السليكي أو

الشبكي للرواسب، إنما تكون مدمصة على الأسطح لجزيئات الرواسب القاعية.

العناصر المتبقية (Residual metals): هي العناصر التي تدخل ضمن التراكيب السليكية أو الشبكية للرواسب القاعية. وعند وصول هذه العناصر إلى الأجسام المائية إما عن طريق انجراف التربة وإما عن طريق الغبار و المتساقطات الجوية أو من مخلفات الصرف الصحي والصناعي أو من الأنشطة الزراعية المختلفة ، وتكون أما بحالة دائمة غي المياه أو مرتبطة مع الهائمات الحيوانية والنباتية أو مرتبطة مع الرواسب القاعية [69].

5.2.II التلوث بأيونات المعادن الثقيلة السامة :

إن مشاكل النظام البيئي أصبحت في تزايد مع التقدم التكنولوجي والصناعي والتطور التقني لمختلف الصناعات الذي يشهده العالم وإن مشكلة التلوث بالمعادن الثقيلة تعد واحدة من المشاكل الأساسية التي تواجه العالم.

ومن الأمثلة على ايونات المعادن الثقيلة السامة هي : Ni(II) ، Co(II) ، Fe(III) ، Cr(III) والتي تعد من المواد المسرطنة. وقد أثبتت الدراسات ، بأن أيون Cr(III) الذي يوجد في مياه الشرب في بعض الأحيان قد يسبب السرطان ،وأوضح العلماء ان هذا الايون يسبب سرطان في حالة استنشاقه ،وقد اتضح ذلك من خلال التجارب التي أجريت على الحيوانات حيث سبب لها أوراما خبيثة .كما توجد كميات صغيرة من أيون Fe(III) في المياه بسبب مرور المياه في التربة الحاوية على كمية كبيرة من الحديد ، وبسبب تآكل أنابيب المياه مما يؤدي إلى تلوث الماء بأيونات Fe(III) .

حيث يؤثر ايون Co(II) على الجهاز التنفسي والكلى والجهاز الهضمي وقد تم توثيق ان التعرض الجلدي له يؤدي إلى التهاب الجلد وتحسسه.

6.2.II معلومات عامة عن المعدن المدروس (الكروم) :

أ. عموميات حول الكروم:

تم اكتشافه عام 1797 من قبل الكيميائي الفرنسي نيكولا لويس فوكلين (Nicolas-Louis Vauquelin)، والذي أطلق عليه اسم الكروم (من الكلمة اليونانية chroma التي تعني اللون)، بسبب الألوان الزاهية لمركباته. الكروم معدن صلب، لونه رمادي فضي، يقاوم التآكل والبهتان. إنه العنصر السابع الأكثر وفرة على وجه الأرض. يمكن أن يأخذ الكروم تسع حالات أكسدة مختلفة من (-II) و (VI) [70, 71].

ب. خصائص الكروم:

يبلغ وزن الكروم الجزيئي 52، وهو عنصر كيميائي من عائلة المعادن الانتقالية ذات العدد الذري $Z=24$ هو معدن صلب ذو لون أبيض أزرق. هو قابل للذوبان في حمض الهيدروكلوريك (HCl) وحمض الكبريتيك (H_2SO_4) ولكنه غير قابل للذوبان في حمض النيتريك (HNO_3)، حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) أو حمض البيروكسيدريك ($HClO_4$) من خلال تكوين طبقات واقية، يقاوم أكسدة الهواء، كثيرا ما يستخدم في السبائك، طلاء الكروم، وفي السيراميك.

الكروم النقي قليل جدا يستخدم في الصناعة، باستثناء صناعة الفولاذ الخاص. من ناحية أخرى، تستخدم مشتقاته على نطاق واسع خاصة في الصناعات الكيماوية مع ثنائي كرومات. تستخدم أملاح الكروم كمواد للأصباغ. الكروم عنصر غريب في الماء ووجوده مرتبط بعمليات التصريف من ورش الطلاء بالكهرباء [72].

يجمع الجدول أدناه الخصائص الفيزيائية والكيميائية الرئيسية للكروم:

جدول 2: خصائص الكروم

24	العدد الذري
51.996g.mol ⁻¹	الكتلة الذرية
7.19g.cm ⁻³ à 20°C	الكتلة الحجمية (الكثافة)
1875°C	درجة الانصهار
2672°C	نقطة الغليان
0.127nm	نصف القطر الذري
0.0061nm(+3);0.044nm(+6)	نصف القطر الأيوني
5	النظائر
651.1Kj.mol ⁻¹	طاقة التأين الأولية
0.71V(Cr ⁺³ /Cr)	الجهد القياسي

ج. استخدامات الكروم:

- في علم المعادن، لتحسين مقاومة التآكل
- كمكون سبيكة (على سبيل المثال في الفولاذ المقاوم للصدأ)
- في طلاء الكروم (طلاء الكروم)
- كمحفز في تفاعلات هدرجة معينة، ولكن أيضاً في شكل ثلاثي الكربونات كمجموعة منشط للبينزين، مما يسمح بالعديد من التحولات الكيميائية.
- تستخدم أملاح الكروم لإعطاء لون اخضر للزجاج.
- يستخدم الكروم في دباغة الجلود.
- تستخدم الأكاسيد والكرومات في الأصباغ والدهانات. في بداية القرن التاسع عشر، تم استخدام كرومات الرصاص، وهو أصفر لامع ومقاوم للضوء كأصباغ، وتتراوح ألوانه من الأصفر الأخضر إلى الأصفر

البرتقالي ولكن له عيب كونه ساماً. في الطب، يمكن استخدام الكروم ضد مرض السكري، لكن استخدامه مثير للجدل [72].

د. سمية الكروم:

الكروم عنصر موجود في العديد من النفايات السائلة. في شكله السداسي التكافؤ، فإنه يُظهر سمية عالية جداً. بشكل عام، يتم امتصاص Cr (VI) في الخلايا بسهولة أكبر من Cr (III) [73]. يتراكم بسهولة في الكائنات المائية الحية، ولدى بعض الناس تميل هذه المادة إلى التسبب في ردود فعل تحسسية في الجهاز التنفسي (خطر الإصابة بالالتهاب الرئوي)، آفات في الأغشية الأنفية، تقرحات في المعدة. أعطت مركبات الكروم سداسي التكافؤ باستمرار نتائج إيجابية في العديد من اختبارات السمية الجينية في الثدييات والأنظمة الأخرى. يسبب تلف الحمض النووي الريبسي منقوص الأكسجين (DNA)، والطفرات الجينية وتغيرات الخلايا [74]. لوحظت زيادات طفيفة في حدوث أورام الرئة بسبب الكروم في العديد من الدراسات. تم فحص السرطنة لمركبات الكروم سداسي التكافؤ في مجموعة واسعة من السكان المعرضين للكروم. كان هناك ثابت العلاقة بين التعرض للكروم سداسي التكافؤ وسرطان الجهاز التنفسي [75].

7.2.II إزالة المعادن الثقيلة من المياه :

قد تم استخدام أنواع مختلفة من التقنيات لإزالة المعادن الثقيلة الذائبة والعالقة في المياه منها: الترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني والتناضح العكسي والاستخلاص بالمذيب والامتزاز. لكن الامتزاز أصبح الطريقة المفضلة لإزالة المعادن الثقيلة السامة.

تم استخدام مواد مازة مختلفة لإزالة ايونات المعادن الثقيلة المختلفة مثل: الطين الأحمر والكربون المنشط [76].

3.II الامتزاز :

1.3.II تعريف الامتزاز :

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى، وتسمى المادة التي يحدث لها الإمتزاز على السطح بالمتزة (Adsorbate)، ويسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز (Adsorbent). والأمثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطوح دقائق الفحم. وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحي هذين الفلزين [77].

2.3.II أنواع الامتزاز :

هناك نوعين من الامتزاز:

أ. الامتزاز الفيزيائي: ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس (Vander waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية والتي تحدث بين السطح الماز و المادة الممتزة دون تغير كيميائي للجزيئات الممتزة و يملك حرارة امتزاز ضعيفة تقدر ب (40KJ/mol) [78].

ب. الامتزاز الكيميائي: ويطلق عليه عادة بالامتزاز النشط ويتميز هذا النوع من الامتزاز بتكوين روابط كيميائية بين السطح والذرات أو الجزيئات الممتزة عليه. وتعد قيمة الحرارة من أحسن المعايير المستخدمة بين نوعي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي إذ تكون قيمتها في الامتزاز الفيزيائي أقل [79].

يمكن تلخيص الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي في (الجدول4)[80]:

جدول 3: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي

الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)	الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)
تتكون طبقات عديدة على السطح لا تزيد حرارة الامتزاز عن 10 كيلو سعر للجزيء تعتمد على الغاز الممتز فقط تحدث عن درجات اقل من غليان الغاز الممتز يزيد معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز قوى التجاذب هي قوى فاندرفالس	تتكون طبقة واحدة على السطح حرارة الامتزاز أعلى من 20 كيلو سعر للجزيء تعتمد على نوع الغاز الممتز والمادة المازة يمكن أن تحدث في درجات الحرارة العالية يقل معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز تتكون روابط كيميائية بين الغاز الممتز والمادة المازة

3.3.II العوامل المؤثرة على الامتزاز :

تعتمد عملية الامتزاز على العديد من العوامل أهمها:

طبيعة الماز : يصنف الماز كالتالي:

الماز غير القطبي: لديه أكثر ألفة مع المواد غير القطبية كالكاربون، الغرافيت، الطالك، وغيرها.

الماز القطبي: يتم تثبيت الكاتيونات أو الايونات على حسب شحنة سطح الماز، حيث يكون الامتزاز في

هذه الحالة انتقائي كهلام السيليكا، الطين [81].

تأثير الممتز : يتأثر الامتزاز كذلك بالشكل الكيميائي للأجسام المذابة ومنه المركبات العطرية، تمتز بشكل

أفضل مقارنة بالمركبات الاليفاتية التي لها نفس عدد ذرات الكربون. كما أن المركبات التي تحتوي على

مجموعة هيدروكسيد تقلل من حجم الامتزاز.

أبعاد المسامات: تلعب المسامية دورا هاما في الامتزاز في المركبات العضوية العطرية، كما يتميز الكربون

صغير المسام بقدرة امتزاز أفضل من الكربون كبير المسام في حالة جزيء ضخم.

درجة الحرارة : عملية الامتزاز هي عملية ناشرة للحرارة عموما وبالتالي ، يجب أن يكون أفضل عند خفض درجة الحرارة في الامتزاز الفيزيائي ورفعها في الامتزاز الكيميائي، فالامتزاز متعلق بشكل كبير بدرجات الحرارة [82].

تأثير التركيز : يزداد امتزاز المادة مع زيادة تركيزها في المحلول.

تأثير سرعة التحريك : هذا العامل يساعد في زيادة توزيع المادة على سطح الماز، والحصول على أعلى قيمة للامتزاز [83].

وقت الاتصال : بما أن الامتزاز هو عملية نقل الملوثات من السائل إلى الصلب فلا بد من تحديد الوقت اللازم هو العامل الرئيسي للتحديد [84].

II.3.4 ايزوتارم الامتزاز :

يمكن وصف عملية الامتزاز باستخدام ايزوتارم الامتزاز ، لهذا فان ايزوتارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن ، يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة ، يتم حساب كمية المادة الممتزة باستخدام المعادلة التالية [85]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \dots \dots \dots (1)$$

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة المازة (mg/L).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/L).

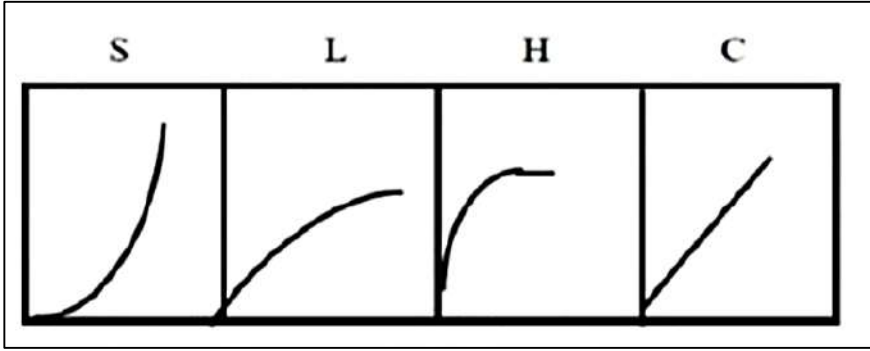
q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

m : كتلة المادة المازة (g).

V : حجم المحلول (L).

5.3.II أصناف ايزوتارم الامتزاز :

لقد صنف العالم Giles ايزوتارمات الامتزاز الى أربعة أصناف رئيسية هي (S,L,H,C) كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل 18: أصناف ايزوتارم الامتزاز.

حيث:

S: يشير الصنف S: الى ان المذيب قد يعاني امتزازا شديدا على السطح الماز و يكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عموديا او مائل على السطح الماز.

L: اما الصنف L: فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة افقية على السطح كما ان الامتزاز يكون احادي الطبقة.

و يلاحظ الصنف H: في المحاليل المخففة جدا و كذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليميرات.

C: يشير الصنف C: الى حصول امتزاز كيميائي اذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة و بين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى [86].

6.3.II نماذج ايزوتارم الامتزاز :

أ. نموذج ايزوتارم لنجمير (Langmuir):

هو النموذج الأكثر استخداما للتعليق على النتائج التي تم العثور عليها خلال امتزاز المركبات العضوية في المحلول المائي، والتي تمت في درجة حرارة ثابتة، حيث ترتبط الكمية الممتزة (q_e) بالسعة العظمى من الامتزاز (q_m) عند تركيز التوازن (C_e) للمحلول وعند ثابت التقارب (K)، وهذا النموذج يوضح في المعادلة التالية:

$$q_e/q_m = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \dots \dots \dots (2)$$

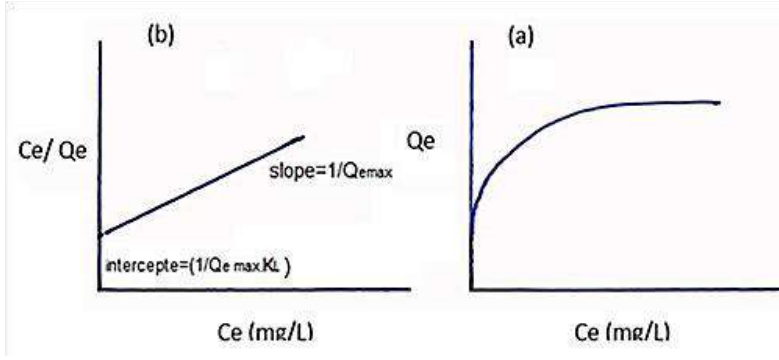
K_L : ثابت LANGMUIR (L/mg^{-1})

q_m : السعة العظمى للامتزاز ($mg \cdot g^{-1}$)

التحويل الخطي لهذا النموذج له معادلة من الشكل:

$$1/q_e = 1/q_m + 1/K_L q_m \cdot C_e \dots \dots \dots (3)$$

يتم تحديد معاملات الامتزاز K_L ، q_m من المعادلة الخطية لايزوتارم هذا النموذج [87].



الشكل 19: ايزوتارم لنجمير للامتزاز

ب. نموذج ايزوتارم فروندليش (FREUNDLICH):

يحدد هذا النموذج العلاقة بين كمية المادة الممتزة و الكمية المتبقية في الطور السائل، وتعتمد هذه المعادلة على التوزيع الآسي لطاقت مواقع الامتزاز، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\frac{X}{M} = K_F \cdot C_e \frac{1}{n_F} \dots \dots \dots (4)$$

باعتبار:

X : كمية المادة الممتزة (mg أو mol)

M : كتلة الممتزات (g)

C_e : التركيز المتبقي للمادة عند التوازن (mg/L او mmol/L)

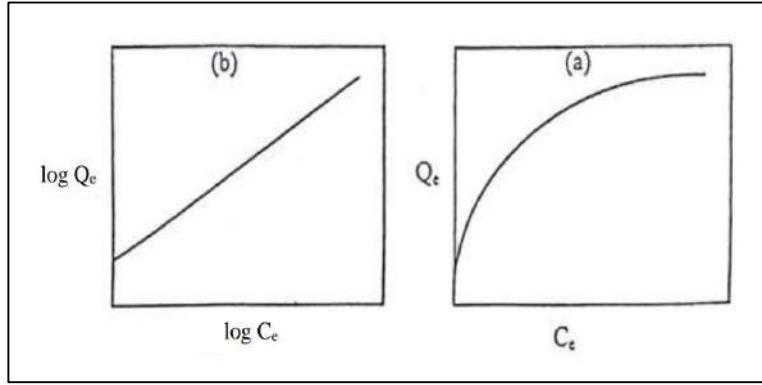
X/M : مقدار النفاوة الممتزة لكل وحدة كتلة من الممتز (mg/g)

K_F، n_F : ثوابت FREUNDLICH.

العلاقة الخطية لهذه المعادلة تعطى كالتالي:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n_F} \text{Log } C_e \dots \dots \dots (5)$$

وعموما هذا النموذج يتوافق مع الامتزاز في المحاليل المخففة كما هو الحال للمبيدات في الماء و أيضا فهو متعدد الطبقات مقارنة مع نموذج لنجمير [88].



الشكل 20: ايزوتارم فروندليش

7.3.II حركية الامتزاز :

هي عدة نماذج تستعمل للتعبير عن ثوابت سرعة الامتزاز على السطح الصلب [89].

أ. النموذج الحركي للرتبة الوهمية الأولى:

تم اقتراح هذا النموذج من قبل العالم (Lagergren) بالمعادلة التالية:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (6)$$

حيث:

K_1 : ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1}).

q_t : الكمية الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

q_e : الكمية الممتزة عند التوازن (mg/g).

وبإدخال اللوغاريتم النيبييري للعلاقة (6) وبتطبيق شروط محددة عند $t=0$ $q_t=0$ وعند $t=t$ $q_t=q_t$ تصبح

المعادلة كالاتي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots \dots (7)$$

ب. النموذج الحركي الرتبة الوهمية الثانية :

تتعلق سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية بالكمية الممتزة على سطح الماز حيث تكتب العلاقة كالاتي:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (8)$$

K_2 : ثابت سرعة الامتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g/mg. min).

q_e : كمية الامتزاز عند التوازن.

q_t : كمية الامتزاز عند اللحظة t .

بتكامل العلاقة (8) وبتطبيق الشروط المحددة $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ تصبح المعادلة كالاتي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (9).$$

8.3.II الدراسة الترموديناميكية للامتزاز :

تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية جدوى وطبيعة تلقائية عملية الامتزاز. وتشمل الدراسة الترموديناميكية الطاقة الحرة (ΔG°)، و التغير في الانتالبي (ΔH°) والاختلاف في الانتروبي (ΔS°) والتي يمكن ان تكون مقدره من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة ، ولتقدير الاختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الامتزاز بواسطة :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln}k_c \dots \dots \dots (10).$$

حيث:

ΔG° : الاختلاف في الطاقة الحرة ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : ثابت الغازات المثالية ($8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

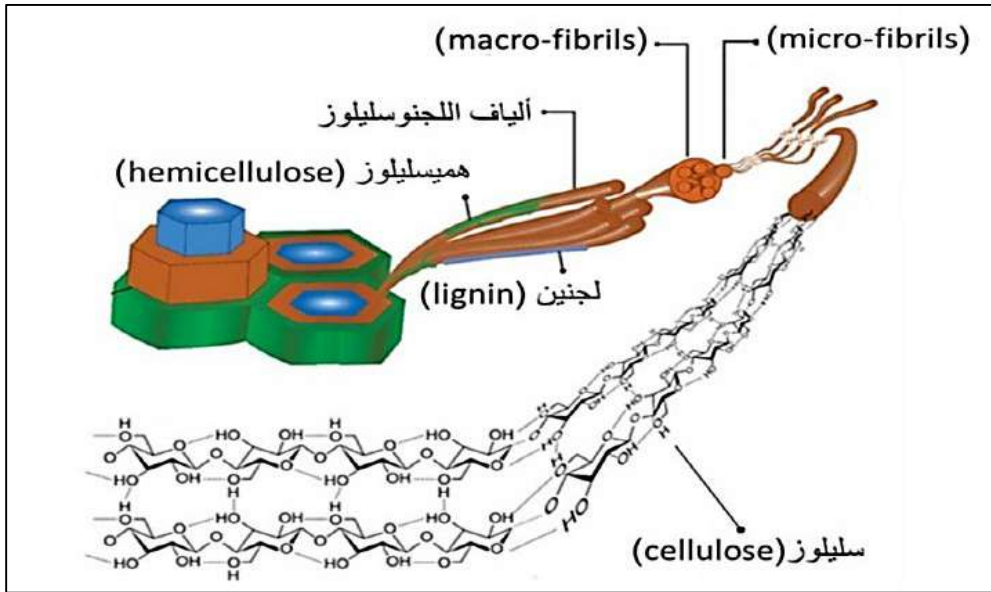
k_c : ثابت التوزيع (L/g)

يمكن حساب قيم ΔH° و ΔS° من المعادلة Van't Hoff على نحو التالي [90]:

$$\text{Ln}k_C = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots (11).$$

4.II المواد اللجنوسليلوزية :

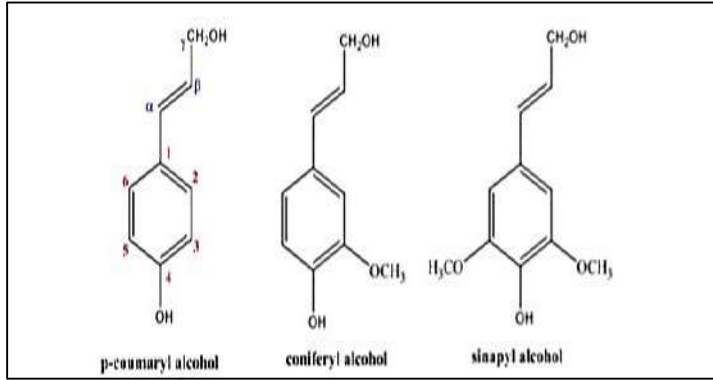
تعتبر ألياف اللجنوسليلوز هي المكون الأساسي لجدار الخلية النباتية، و بالتالي فهي المكون الرئيسي للكتلة الحيوية النباتية. بصفة عامة، تتكون الألياف اللجنوسليلوزية من ثلاث مكونات رئيسية و هي السليلوز، اللجنين و الهيميسليلوز كما هو موضح في (الشكل 4) [91]. تتراوح نسب تواجدتها ب: (40-60%) السليلوز، (10-25%) اللجنين، (20-40%) الهيميسليلوز بالإضافة الى بعض المكونات الأخرى [92-94].



الشكل 21: رسم تخطيطي يوضح مكونات الألياف اللجنوسليلوز.

1.4.II تعريف اللجنين :

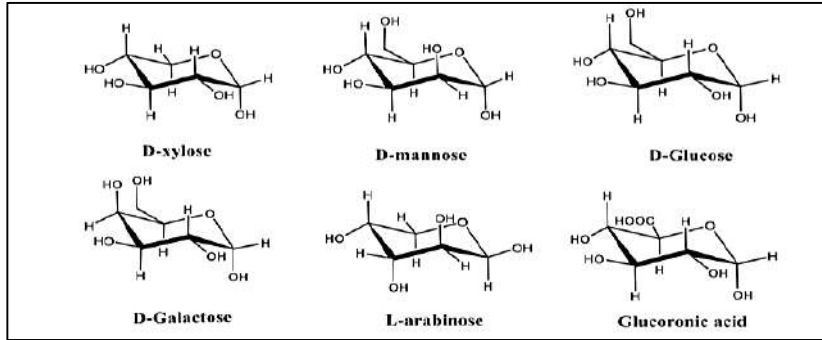
يعتبر اللجنين بوليمر عطري غير متبلور يتواجد في شكل شبكة معقدة ثلاثية الأبعاد، تتكون من ثلاث وحدات رئيسية كما هو موضح في (الشكل 5) [95]:



الشكل 22: التركيبة الكيميائية للوحدات الأساسية للجنين.

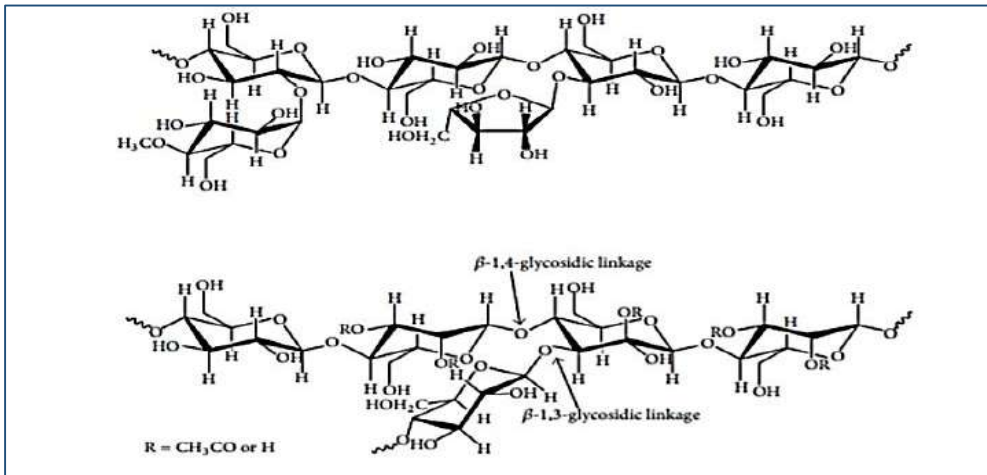
2.4.II تعريف الهيمسليولوز:

هو بوليمير متفرع ينتمي الى عائلة السكاريد (Polysaccharide) الغير متجانسة حيث يتشكل هيكله من وحدات سداسية الحلقة (C₆:Hexosanes) و أخرى خماسية الحلقة (C₅:Pentosans) و بالتالي فهو يحتوي على عدة أنواع من الوحدات (الشكل 6)، يمتلك الهيمسليولوز عدة هياكل متنوعة نتيجة لاختلاف ترتيب و نوع وحدات السكر و التفرعات و تشمل البوليميرات التالية (الشكل 7) [96].



الشكل 23: بعض الوحدات المكونة للهيمسليولوز.

يعتبر الهيمسليولوز من المكونات الرئيسية لألياف اللجنوسليولوز حيث يكون في ترابط مباشر مع السليولوز و الجنين و يلعب دورا أساسيا في الحفاظ على بنية جدار الخلية منظمة بربط ألياف السليولوز معا [97-99].

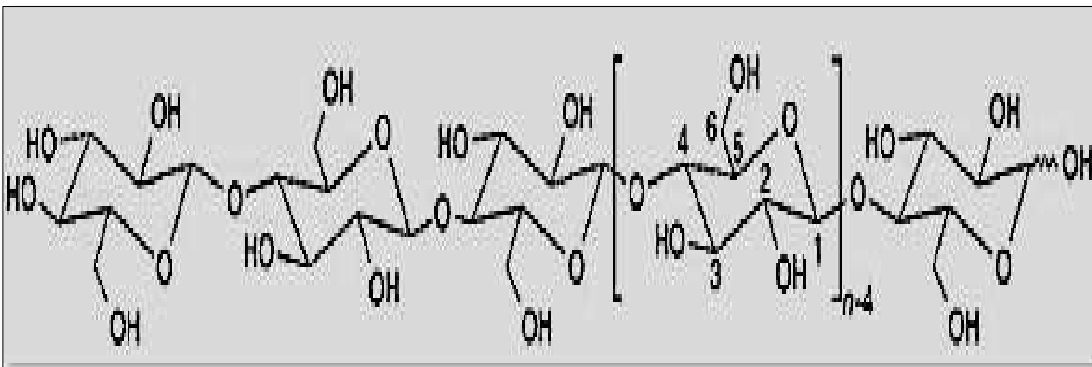


الشكل 24: مثال على البنية الكيميائية للهيميسليلوز.

3.4.II تعريف السليلوز :

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 طوليا برابطة تسمى " β 1_4glycosidic" لتكوين سلاسل طويلة. حيث تختلف عدد وحدات الجلوكوز في السلسلة وكذلك الوزن الجزيئي باختلاف نوع النبات [100].

أما كيميائيا فإن السليلوز مستقر جدا 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 إذويبها في مذيبات عضوية مشتركة. هذه الخاصية تخدمها كمادة هندسية [101].



الشكل 25: التركيبة الكيميائية للسليلوز

5.II المادة محل الدراسة (السليولوز) :

يعتبر السليولوز أكثر البوليميرات الطبيعية وفرة على وجه الأرض، حيث اهتمت الكثير من الدراسات بإمكانية استخدام هاته البوليميرات مثل السليولوز و مشتقاته لإنتاج مواد كيميائية ذات خصائص جديدة تحمل حلول عملية للكثير من المسائل العلمية حيث يمكن استخدامها كمادة مازة و في نفس الوقت صديقة للبيئة.

1.5.II المصادر الرئيسية للسليولوز:

يمكن الحصول على السليولوز من مجموعة واسعة من النباتات و الحيوانات و البكتيريا. يعتبر مصدر السليولوز مهم جدا لأنه يؤثر على أبعاد و خصائص السليولوز المستخرج في هذا القسم سنذكر أهم المصادر المختلفة لألياف السليولوز.

1.1.5.II الألياف النباتية :

تمت دراسة مجموعة متنوعة من الألياف النباتية بهدف استخراج السليولوز منها و شملت: الخشب، قشر الأرز (rice husk)، القنب (hemp)، بذور الكتان (flax)، قشر جوز الهند (coconut husk) [102]. كما تم استخدام ألياف القطن كمصدر عالي الجودة و ذلك لانخفاض المكونات الغير سليولوزية فيه [103]. يتطلب استخلاص السليولوز عدة مراحل كيميائية و فيزيائية تعمل على إزالة كل المواد الأخرى المرافقة له في الألياف.

2.1.5.II الطحالب :

بعد عدة دراسات تم اعتبار الطحالب بمختلف أنواعها كمصدر للسليولوز على سبيل المثال تم استخلاص

السليولوز من [104, 105]:

- ❖ Valonia
- ❖ Micrasterias
- ❖ Coldophora
- ❖ Boerogesenia

و قد ظهر اختلاف في خصائص و أبعاد ألياف السليولوز المعزول حسب نوع الطحالب، الألياف المستخلصة من لفالونيا (Valonia) تكون في شكل أجزاء مربعة (20 x 20nm) و نوع تبلورها (I_{α})، اما المستخرجة من (M.denticulate) تكون على شكل مقاطع عرضية مستطيلة (20-30) x 50nm)) ونوع تبلورها (I_{β}) [106, 107].

3.1.5.II البكتيريا :

يتم التصنيع الحيوي للسليولوز البكتيري (BC) من خلال عمليات الأيض الأولية (Primary metabolic) لأنواع معينة من البكتيريا في ظروف مدروسة أكثر أنواع البكتيريا استخداما هي (Gluconacetobacter xlinus) ، السليولوز الناتج يكون ذو طبيعة هلامية سميكاً يملك طبقة حبيبية في السطح ملامس للهواء و يحتوي في الداخل على كمية كبيرة من الماء، هيكله متماسك الى حد ما (صورة16) [108].



الشكل 26: السليولوز البكتيري

يختلف السليلوز البكتيري في الخصائص عن غيره من حيث درجة البلمرة (DP) عادة ما تكون بين (6000-2000) اما عن نوع التبلور (I_{α})، كما يتميز بالنقاوة العالية و القوة و قابلية للتشكيل و له قدرة أكبر على الاحتفاظ بالماء مقارنة بالسليلوز النباتي و ذلك لخلوه من اللجنين و الهميسليلوز و باقي المواد التي تكون مرافقة للسليلوز النباتي و مع ذلك لهما نفس البنية الجزيئية [109-111].

2.5.II أنواع المعالجات المستخدمة في استخلاص السليلوز :

أ. المعالجة الفيزيائية:

تهدف المعالجة الفيزيائية الى تقليل حجم الجسيمات، درجة البلورة و البلمرة بالإضافة الى كمية النفايات الكيميائية، و زيادة في مساحة السطح الخاص (specific surface area) و الكثافة الظاهرية (bulk density) الامر الذي يسهل في المعالجات الكيميائية، العيب الرئيسي لهذه المعالجة هو الاستهلاك العالي للطاقة مما يساهم في ارتفاع التكاليف الاقتصادية للمعالجة، تشمل عدة طرق نذكر منها أمواج المايكرويف و الفوق صوتية، المعالجة الميكانيكية و نقصد بها تقطيع و طحن المادة الخام يكون الحجم بعد التقطيع حوالي (10-30mm) و تنخفض الى بعد الطحن (0.2-2mm) الجدول (4) يوضح بعض الطرق:

جدول 4: أمثلة مختارة من دراسات سابقة المتعلقة بالمعالجة الفيزيائية

المرجع	كفاءة العملية	ظروف المعالجة	اسم العملية	نوع المادة الخام
[112]	المعالجة الميكانيكية لها دور مهم في إزالة اللجنين من البنية قلل الطحن الكروي مؤشر التبلور و كان السبب في زيادة الإنتاج	T=180°C وقت الطحن: (20min)	طاحونة كرات (Ball milling)	القيصوب الأسترالي (Phragmites australis)
[113]	تقلل المعالجة (rod-milling) من الاستقرار الحراري للهميسليلوز و السليلوز و اللجنين في التحلل الحراري بشكل أكثر فعالية من الطحن بالمطرقة	وقت الطحن: (30-240min)	طاحونة كرات (Ball milling) مطحنة المطرقة (Hammer milling)	قش القمح (Wheat straw)
[114]	قلل وقت المعالجة من 4-2 ساعات الى 30 دقيقة فقط. هي طريقة صديقة للبيئة و لها كفاءة كبيرة في نزع اللجنين و المواد الشمعية.	قوة التثبييع: (360W) وقت التثبييع: (30min)	فرن ميكرويف منزلي	طحالب (Gelidiella Acherosa)
[115]	يزيد في انتاج الغاز الحيوي كما يزيد في كفاءة التحلل المائي و الانزيمي للبنية.	قوة التثبييع: (87.5-350W) وقت التثبييع: (15-30min)	فرن ميكرويف منزلي	قرنبيط (Cauliflower) الكرنب (Cabbage)
[116]	تساعد على انتاج نانو سليلوز بحجم أقل و درجة بلورة عالية بالإضافة الى مردود كبير.	القوة: (0-1000W) الوقت: (30min)	الأمواج فوق الصوتية (Ultrasounds)	قشور الموز (Gelidiella Acherosa)

ب. المعالجة الكيميائية:

يستخدم هذا النوع من المعالجة من أجل تفكيك بنية المواد اللجنوسليلوزية باستعمال التفاعلات الكيميائية، تعتبر المعالجة الكيميائية انتقائية في تفكيك بنية مواد اللجنوسليلوز حيث البعض منها يذيب الهميسليلوز بينما البعض الآخر يذيب اللجنين، تتفاوت هذه الطرق من حيث الكفاءة و التكلفة الاقتصادية و يمكن استخدامها بشكل فردي أو في مجموعة من أجل تحسين المنتج النهائي برفع كفاءة الاستخلاص و تحسين خصائص المادة المستخلصة و هي كالتالي [117]:

• المعالجة بالأحماض:

معالجة مواد اللجنوسليلوز بالأحماض يعتمد على توفير الشاردة (H_3O^+) هذه الأخيرة تهاجم بعض الروابط البينية و الخارجية (inter/intra molecular) للبوليميرات الرئيسية و تعمل على كسرها و تفكيك البنية و تشمل المعالجة بالأحماض المخففة و المركزة [118]، الأحماض المركزة مثل: HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، H_3PO_4 ، يستخدم بصفة خاصة في إنتاج النانو سليولوز و تفكيك الوحدات السكرية و لكن لها عدة عيوب حيث تعتبر سامة و مكلفة اقتصاديا و يصعب التحكم في ظروف تفاعلها خاصة في التطبيقات الصناعية [119, 120].

• المعالجة بالقواعد:

الدور الرئيسي الذي تقوم به المعالجات بالقواعد هو تفكيك بنية اللجنين و بالتالي تحسين إمكانية الوصول الى باقي السليلوز و الهميسليلوز (polysaccharides) [121]، يعمل الوسط القاعدي على كسر الروابط الغير مستقرة بين وحدات اللجنين او بينه وبين الهميسليلوز في وجود قاعدة مثل $Ca(OH_2)$ ، $NaOH$ [120].

• المعالجة بالعوامل المؤكسدة:

تتمثل هذه العوامل في: بيروكسيد العضوي ($C_2H_4O_3, H_2O_2$)، الأوزون (O_3)، الاكسجين و عدة عوامل أخرى تستخدم لتحفيز عملية إزالة اللجنين (delignification process) بمهاجمة و تفكيك البنية الحلقية له [122, 123]. تتم هذه المعالجة في وسط قاعدي ($pH > 12$) وتعتبر مناسبة لاستخلاص السليلوز [124, 125].

• المعالجة بالمذيبات العضوية (Organosolv):

هي عملية يتم فيها تحليل اللجنين و الهيميسليلوز و اذابة كتل (شظايا) اللجنين من بنية المواد اللجنوسليلوز ليبقى السليلوز في حالته الصلبة نقي نسبيا، المذيبات العضوية الأكثر استعمالا هي الكحول ذات درجة غليان منخفضة: الميثانول، الايثانول و الأسيتون، ايثيلين غليكول و أسيتات الايثيل [126].

• المعالجة بالسوائل الأيونية (Ionic liquids):

تعتبر هذه التقنية جديدة في تفكيك بنية اللجنوسليلوز، حيث تعمل على اذابة السليلوز و الهيميسليلوز و اللجنين في وسط معتدل. السوائل الايونية عبارة عن أملاح سائلة يمكن استخدامها في درجة حرارة الغرفة و تتكون من أنيون غير عضوي (inorganic anion) و كاتيون عضوي (organic cation). السوائل الأيونية الأكثر استعمالا في معالجة الكتلة الحيوية هي [117, 127]:

- 1-alkyl-3-methylimidazolium [$C_n\text{mim}$]⁺
- 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium [Ammim]⁺
- Tetrabutylphosphonium [Bu_4P]⁺

(n): عدد ذرات الكربون في سلسلة الألكيل.

خلاصة يمكن للمعالجة الكيميائية تجزئة اللجنين و الكربوهيدرات (السليلوز و الهيميسليلوز) من خلال استخدام الأحماض، القواعد، المذيبات و السوائل الأيونية، حيث تعتمد على التفاعل الانتقائي مع الروابط الكيميائية لبنية ألياف اللجنوسليلوز.

3.5.II النانو سليلوز :

يصف التعبير النانو سليلوز ليف السليلوز أو سليلوز بلوري يحتوي على بعد واحد على الأقل في نطاق المقياس النانوي، ويمكن الحصول عليه عن طريق المعالجة الكيميائية أو الميكانيكية لللب الخشب أو السليلوز النباتي وما الى ذلك.

يعتمد استخدام النانو سليلوز العلاقة الهيكلية-الخصائص، يتم تصنيفها على نطاق واسع في أنواع مختلفة بما في ذلك السليلوز البلوري الدقيق (MCC)، النانو السليلوز الليفي (NFC)، السليلوز الدقيق الليفي (MFC)، والبلورات النانوية السليلوزية (CNC) [128].

- السليلوز الليفي الدقيق (MFC):

يتم التعرف على السليلوز الليفي في شكل سليلوز ناعم يحتوي على الياف أولية متعددة، التي تحتوي على أبعاد تتراوح من عدد قليل من الميكرونات، ومع ذلك إذا كانت الالياف تمتلك بعدا يتراوح من 10 الى 100nm، يتم تعيينه كسليلوز نانوي ليفي.

- النانو سليلوز الليفي (NFC):

يتم استخدام تعبير السليلوز الليفي النانوي (NFC) للتعبير عن الالياف ذات الابعاد في نطاق المقياس النانوي، تم التعرف على ليف ابتدائي بقطر (3-5nm)، على الرغم من أن (NFC) مجمعة يتراوح قطرها بين (20-50nm).

- السليلوز البلوري الدقيق (MCC):

تم التعرف على السليلوز البلوري الدقيق على انه هيكل بلوري عالي من الركام المحتوي على السليلوز من الحزم شديدة الترابط بالهيدروجين من الألياف الدقيقة السليلوزية متعددة. وهو مسحوق ناعم بأحجام جسيمات تتراوح بين (10-50nm) في القطر.

• بلورات السليلوز النانوية (CNC):

يصف مصطلح بلورات السليلوز النانوية التكوين البلوري النانوي الشبيه بالقضيب، وبلورة السليلوز النانوية تظهر المستوى المرتفع نسبيا من التبلور حوالي (54-88%)، كما أن ابعادها تعتمد على طبيعة المصدر، وعادة ما تمتلك أبعاد نموذجية (3-30nm) في القطر.

4.5.II مجالات استخدام السليلوز:

السليلوز القائم على المركبات الحيوية له العديد من التطبيقات في مختلف الصناعات. يتم اعتماد التطبيق المحتمل للنانو سليلوز ومركباته الحيوية على نطاق واسع في صناعة الورق والتغليف. ومع ذلك، فإن تطبيق المركبات النانوية القائمة على السليلوز قد اكتسب الكثير من الاهتمام بسبب ابعاده النانوية والقوة العالية والصلابة للاستخدام في العديد من الصناعات مثل البناء (لتصنيع المركبات الهيكلية)، والسيارات (لتصنيع الأجزاء القائمة على الأنابيب الدقيقة)، والإلكترونيات (كغشاء للجهاز الكهروضوئي)، والصيدلة (للتطبيقات الطبية الحيوية) ومستحضرات التجميل (صورة 17). علاوة على ذلك، يمكن استخدام مركبات النانو سليلوز كأغشية للترشيح الفائق، والتبادل الأيوني، وخلايا الوقود وما إلى ذلك على سبيل المثال لا للحصر. يوجد مجموعة واسعة للنانو سليلوز من التطبيقات قد تمت مراجعتها على نطاق واسع في العقد الماضي [129].



الشكل 27: تطبيقات النانو سليلوز.

- يوفر النانو سليولوز خصائص واعدة لاستخدامها كعوامل تقوية لمعالجة المركبات الحيوية مثل الأغشية والطلاء و الرغاوي وما إلى ذلك [130].
- يتم اعتماد تطبيقات النانو سليولوز في الغالب من قبل صناعات الورق والتغليف لتحل محل استخدام البوليمرات الاصطناعية المشتقة من الموارد البتروليماوية [131].
- تتم دراسة الأغشية المركبة من النانو سليولوز في الغالب في المقالات العلمية لاستخدامات مختلفة في المجالات الإلكترونية مثل أجهزة الاستشعار الورقية، الاقطاب الكهربائية المرنة والأجهزة الإلكترونية ومواد لاصقة موصلية [129].
- يمكن استخدام السليولوز المستخلص من النفايات النباتية في عملية امتزاز الأصباغ في المحاليل المائية. وقد نشرت أوراق بحثية تتضمن امتزاز الأصباغ على السليولوز المستخلص من قشور الموز والسليولوز المستخلص من قشور البرتقال، حيث كانت قشور الموز أكثر فعالية من قشور البرتقال في هذه الدراسة [132].



الجزء
التطبيقي



الفصل الثالث
الأجهزة والطرق

1.III تمهيد:

كما ذكرنا سابقا للسليولوز أهمية كبيرة في المجال العلمي، ومن أجل تثمين السليولوز سيتم استخلاصه من قشر الأرز لاستخدامه كمادة مازة.

وبسبب جائحة كورونا(كوفيد_19) لهذا العام الجزء العملي تم اقتباسه من مقال [133] (الملحق صفحة I)
نشر سنة 2017 يتضمن امتزاز الكروم السداسي Cr(VI) على ألياف السليولوز النانوية (NCFs) والتي تم استخلاصها من قشور الأرز.

2.III الطرق والتقنيات المستخدمة لاستخراج للسليولوز :**1.2.III مصدر السليولوز المستخدم:**

من أجل تثمين استخدام النفايات الزراعية تم اعداد قشر الأرز المستخدم في هذه الدراسة من شمال إيران.



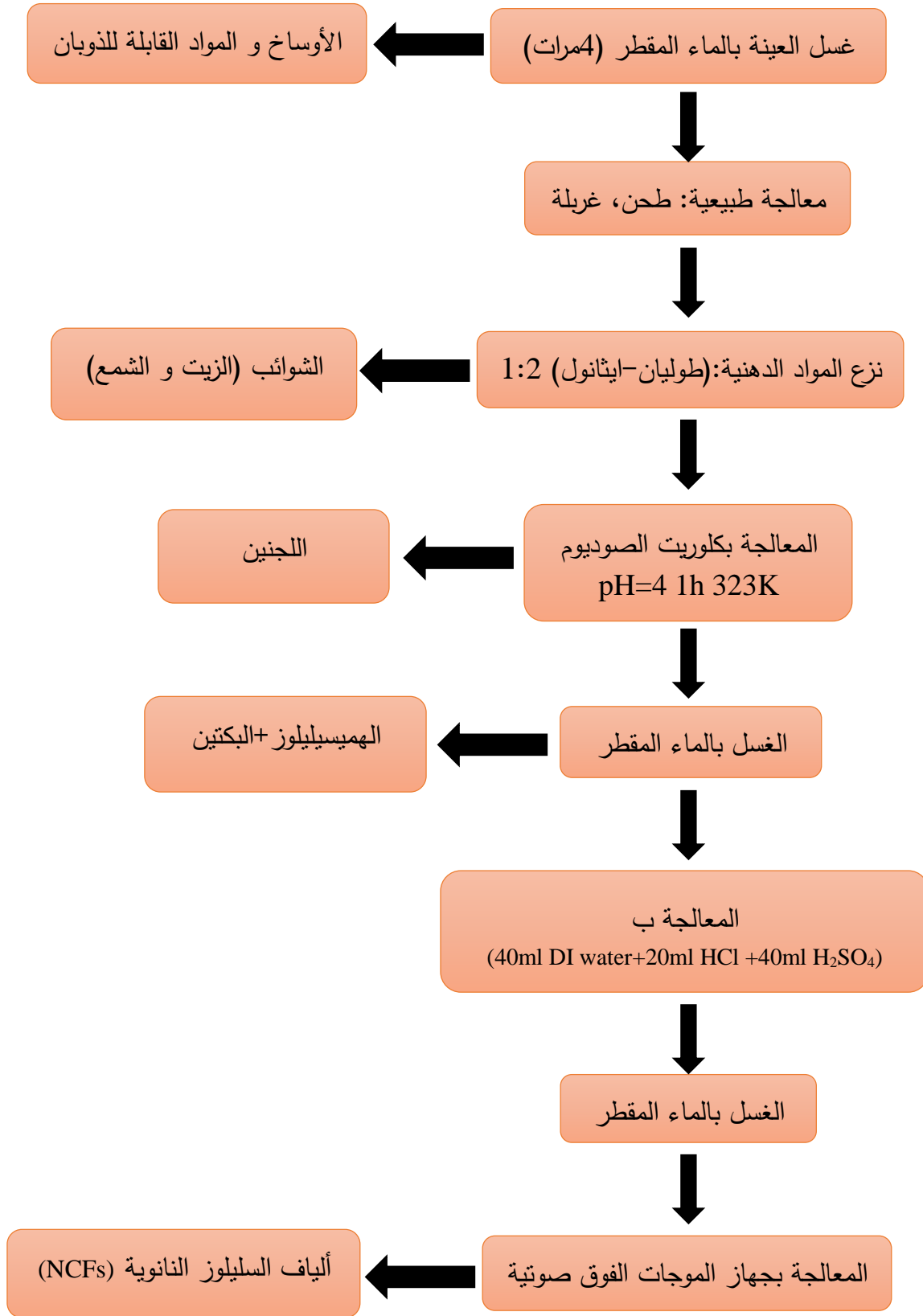
الشكل 28: قشور الأرز

2.2.III المواد والأجهزة:

جدول 5: المواد والأجهزة المستخدمة في استخلاص السليلوز

الأجهزة و الأدوات المستعملة	المواد المستعملة
<ul style="list-style-type: none"> • فرن كهربائي (Etuve). • طاحونة. • غريال. • جهاز الموجات فوق صوتية. • pH متر. • حجر تحريك. • لوح مسخن مرفق بجهاز قياس درجة الحرارة. • جهاز الترشيح تحت الفراغ. • ميزان الكتروني حساس. 	<ul style="list-style-type: none"> • الماء المقطر. • ايثانول EtOH. • كلوريت الصوديوم NaClO_2. • 5% KOH. • ماء DI. • 12.1N HCl. • 36N H_2SO_4.

3.2.III مخطط العمل:



الشكل 29: مخطط العمل

4.2.III تحضير ألياف السليلوز بحجم النانو(NCFs):

تم تحضير (NCFs) وفقا للتقنية التي قدمها (Lu et al) [134] مع بعض التعديلات.

مراحل المعالجة الطبيعية:

من اجل استعمال قشر الأرز في امتزاز الكروم السداسي لا بد من اعداد عينات منه من أجل فهم آلية

الامتزاز حيث تم تحضير عينات ألياف السليلوز النانوي حسب الخطوات التالية:

• الغسل (Washing):

في البداية يتم غسل قشر الأرز بالماء المقطر أربع مرات لإزالة الاوساخ و المواد القابلة للذوبان.

• التجفيف (Drying):

تم تجفيف قشر الارز في الفرن عند درجة حرارة (313K) طوال الليل من أجل التخلص من الرطوبة قبل القيام بالمراحل الأخرى.

• الطحن (Milling):

بعد عملية الغسل الأولية يتم سحق قشر الأرز الى قطع أصغر من (5-10mm) بواسطة آلة طحن من اجل الحصول على مادة دقيقة و متجانسة.

• الغربلة (Screening):

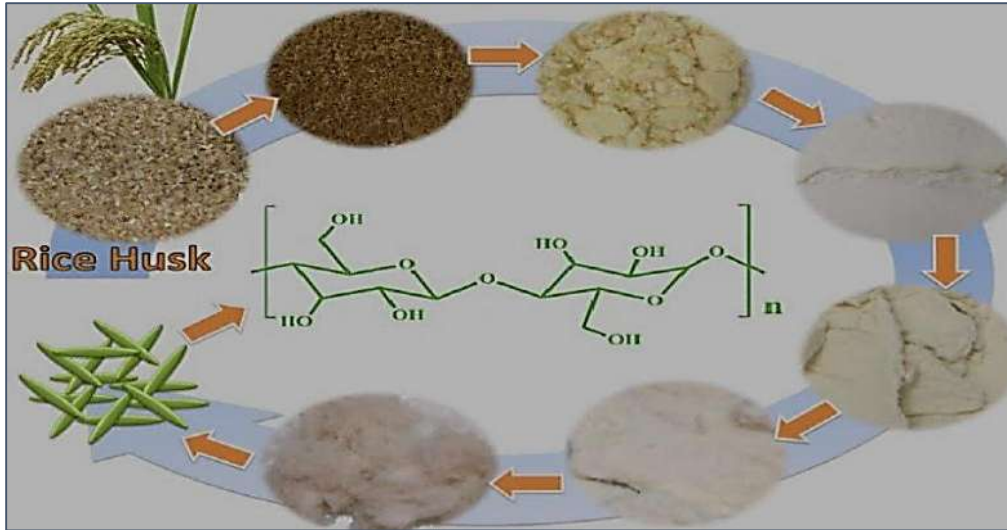
يتم غربلة المادة الناتجة من عملية الطحن و المراد استخدامها في عملية الامتزاز عن طريق تمريرها خلال 60 شبكة حاجر (غربال).

مراحل المعالجة الكيميائية:

• نقع 30g من العينة (قشر الأرز) في خليط ايثانول/طوليان (450ml) بنسبة 1:2 (V/V) لمدة

20 ساعة لإزالة الشوائب مثل الزيت و الشمع، ثم تم تجفيفه عند (328K) لمدة 24 ساعة.

- غمر الألياف التي نزع منها الشمع في محلول كلوريت الصوديوم (NaClO_2) ($\text{pH}=4$) لمدة ساعة واحدة عند (323K) لإزالة اللجنين ثم غسلها بالماء المقطر.
- معالجة الهميسليلوز و البكتين باستخدام (600ml) من محلول 5% (KOH) لمدة 24 ساعة و تجفيفها عند درجة حرارة 363K لمدة ساعتين ثم غسلها بالماء المقطر.
- تحلل السليلوز المعزول باستخدام محلول حامض ($40\text{ml DI water}+20\text{ml HCl}$) ($12.1\text{N}+40\text{ml H}_2\text{SO}_4$ 36N) لمدة 3 ساعات عند 343K للحصول على ألياف ناعمة ثم تم غسله بالماء المقطر.
- أخيرا تمت صوتنة هاته الألياف بجهاز الموجات فوق صوتية نموذج (Hielscher: UP400S, Germany) تعمل بتردد ثابت قدره 50 كيلوهرتز عند 353K لمدة 3h، و تجفيفها ثم خضعت للتحليل المجهرى.



الشكل 30: خطوات تحضير السليلوز من قشور الأرز

3.III طريقة تحضير و تخفيف المحلول الأساسي لأيون Cr(VI):

كانت المادة الأولية لتحضير المحلول الأساسي لأيون Cr(VI) هي ملح ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) (99%) باتباع الخطوات التالية [135]:

- تم تحضير المحلول الأساسي لأيون Cr(VI) بمقدار (1000mg/l) بإذابة (2.83g) من ملح ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) 99% في الماء المقطر.
- خلط ثنائي كرومات البوتاسيوم مع الماء المقطر في دورق حجمي مع الرج اليدوي لمدة 2-3 دقائق، حيث تحول لون المحلول الى اللون الأصفر بعد الرج اليدوي.
- ضبط الحجم على العلامة في دورق حجمي سعته 1000ml باستخدام الماء المقطر.
- تحضير عينة من مياه الصرف الصناعي لمحلول أيون Cr(VI) بتركيز مختلفة باستخدام التخفيف التسلسلي للمحلول الأساسي لأيون المعدن Cr(VI).
- تم استخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري للهب (FAAS) نموذج (AAS vario6 Jana, Germany) لتحليل التركيز المتبقي من Cr(VI) بعد كل تجربة [133].

4.III دراسة امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على ألياف السليلوز النانوي (NCFs):

1.4.III المواد والأجهزة:

جدول 6: المواد و الأجهزة المستخدمة في العمل التجريبي

المواد المستعملة:	الأجهزة والأدوات المستعملة:
<ul style="list-style-type: none"> • مياه الصرف الصناعي • HCl • 1N NaOH • ألياف السليلوز النانوي (NCFs) 	<ul style="list-style-type: none"> • قوارير (Erlenmeyer) • حاضنة شاكر (shaker incubator) • جهاز الطرد المركزي (centrifuged) • مطياف الامتصاص الذري للهب (FAAS)

III.2.4 طريقة العمل:

- أجريت تجارب الامتزاز على نطاق معمل على مياه الصرف الصناعي داخل قوارير (Erlenmeyer) بحجم 200ml.
- تم استخدام HCl و NaOH 1N من اجل ضبط مستوى pH الاس الهيدروجيني في بداية كل تجربة.
- أجري الخلط باستخدام حاضنة شاكر (shaker incubator) مع 150 دورة في الدقيقة عند نطاق درجة حرارة (283-303K). ثم تم تقييم تأثير الشروط التجريبية بما في ذلك الرقم الهيدروجيني (3-10) pH و زمن الاتصال (0-120) min و التركيز الأولي Cr(VI)(5-50mg/l) و جرعة الممتزات (0.2-1.5g/l).
- لتحديد التركيز المتبقي ل Cr(VI). استخدم (Centrifuger) لفصل العينات عند 3000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق.
- بعد ذلك تم استخدام المادة الطافية لتحليل تركيز Cr(VI) المتبقي بواسطة مطياف الامتصاص الذري للهب (FAAS) نموذج (AAS vario6 Jana, Germany).
- تم تحديد تركيز Cr(VI) وفقا للطرق القياسية لفحص المياه و المياه العادمة [68].

III.3.4 تعيين سعة الامتزاز و نسبة الازالة:

تم الحصول على سعة الامتزاز (mg/g) و نسبة الازالة (%) باستخدام المعادلات التالية [136]:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_t)}{m}$$

$$R_e = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

حيث:

q_e : هي كمية Cr(VI) الممتز (mg/g).

C_0 و C_t : هي تركيزات Cr(VI) الأولية و النهائية.

V : الحجم (l). m : هي جرعة الممتزات (g).

III.4.4 دراسة تأثير التركيز الابتدائي:

من أجل دراسة تأثير تركيز الأولي ل Cr(VI) ، تم تحضير محاليل مخففة انطلاقاً من المحلول الأساسي بتراكيز مختلفة (5-50mg/l) في حجم 200ml، نضيف لها تركيز (1 g/l) من ألياف السليلوز النانوي. عند pH=6 وفي نطاق درجة حرارة (283-303k) عند فترات زمنية تتراوح بين (0-120min).

III.4.5 تأثير الأس الهيدروجيني pH:

من أجل دراسة تأثير pH تم تحضير محاليل مختلفة في مجال ما بين pH (3-10)، حيث يتم تغيير قيم pH باستخدام محاليل مخففة من NaOH و HCl ، وإضافة تركيز 0.5 g/l من ألياف النانو السليلوز و 30mg/l من Cr(VI) .

III.4.6 تأثير جرعة ألياف النانو سليلوز (NCFs):

من أجل دراسة تأثير ألياف النانو سليلوز على إزالة Cr(VI) من المحاليل المائية، تم تحضير محاليل مختلفة جرعة المادة المازة في مجال (0.2-1.5g/l) وذلك عند pH=6 وتركيز Cr(VI)=30mg/l.

5.III نمذجة الامتزاز:

1.5.III ايزوتارم الامتزاز:

في الدراسة الحالية، تم فحص البيانات التجريبية لتوازن الامتزاز باستخدام نماذج ايزوتارم Freundlich، و ايزوتارم Langmuir، و ذلك لتحديد قدرة تثبيت الكروم السداسي Cr(VI) و تحديد نوع الامتزاز حيث ان دراسة هذه النماذج يمكننا من حساب الحد الأقصى للامتزاز.

أجريت دراسة نماذج الايزوتارم بدرجة حموضة pH=6، جرعة المادة المازة (NCFs) 1g/l، سرعة التحريض 150 دورة في الدقيقة، و وقت التلامس 100 دقيقة.

المعادلات و كذلك الصيغ الخطية لايزوتارم الامتزاز موضحة في الجدول التالي [137-139]:

جدول 7: المعادلات الحركية والصيغ الخطية المستخدمة في هذه الدراسة.

نوع الايزوتارم	المعادلة	الصيغ الخطية
ايزوتارم فرنديش	$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$
ايزوتارم لنجمير	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e$

2.5.III الدراسة الحركية:

تم دراسة نموذج الرتبة الوهمية الأولى pseudo-first-order و نموذج الرتبة الوهمية الثانية pseudo-second-order من أجل تحديد و التحقق في آلية الامتزاز.

يمكن تلخيص معادلات هاته الخواص الحركية في الجدول التالي [140-143]:

جدول 8: خصائص الايزوترام.

الصيغ الخطية	المعادلة	النموذج
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	نموذج الرتبة الوهمية الأولى
$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	نموذج الرتبة الوهمية الثانية

III.3.5 الدراسة الترموديناميكية:

يعتبر الامتزاز ظاهرة يمكن أن يكون ماص أو ناشر للحرارة و ذلك اعتمادا على المواد المازة و طبيعة الجزيئات الممتزة. و من أجل فهم هذه الظاهرة أجريت الدراسة الترموديناميكية لتحديد تأثير درجة الحرارة على امتزاز Cr(VI)، تم تحديد المعلمات الترموديناميكية المتعلقة بعملية الامتزاز، مثل طاقة جيبس الحرة Gibbs ($\Delta G^\circ, \text{Kj/mol}$)، و الانتروبي ($\Delta S^\circ, \text{J/mol.K}$)، و الانتالبي ($\Delta H^\circ, \text{Kj/mol}$).

تم تحديد المتغيرات باستخدام Vant Hoff وفقا للمعادلات التالية [144]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L)$$

$$\ln(K_L) = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$


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

حيث:

K_L : هو ثابت التوازن الترموديناميكي (1/mol).

R : هو ثابت الغاز (8.314J/mol.K). T : درجة الحرارة (K).

ΔS° و ΔH° تم تحديدهم من الانحدار الخطي بين $\ln K$ و $1/T$ وفقاً للمعادلات أعلاه.



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

1.IV تمهيد :

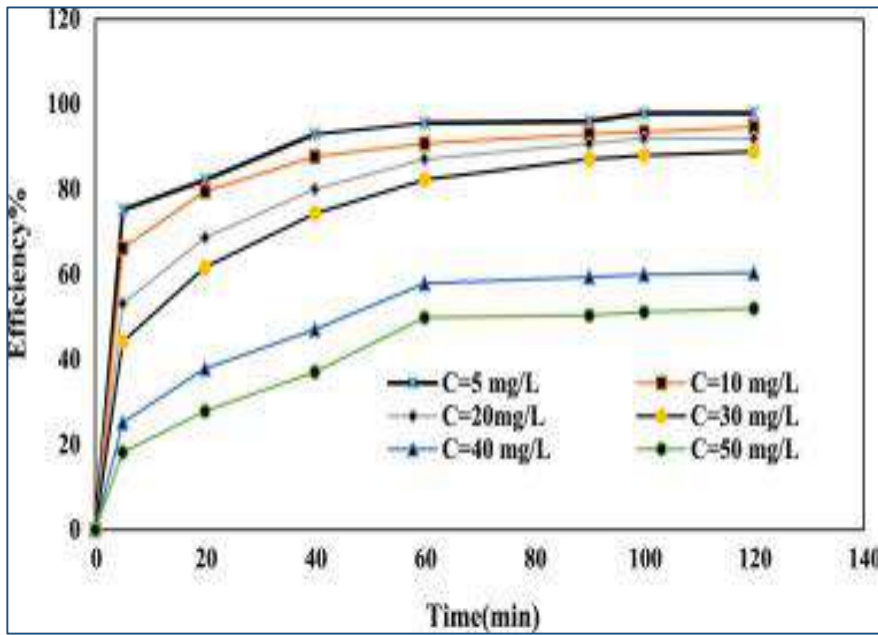
في هذا الفصل قمنا بدراسة الشروط المثلى لامتنزاز الكروم السداسي Cr(VI) على سطح (NCFs) و تمتلت الشروط المدروسة في التركيز الابتدائي و الـpH و جرعة المادة المازة. إضافة الى الدراسة الحركية و ايزوتارم الامتنزاز و الدراسة الترموديناميكية مع مقارنة النتائج المتحصل عليها بنتائج من دراسات أخرى.

من أجل دراسة خصائص المادة المستخلصة، نتبع الخطوات المذكورة في [145].

2.IV دراسة الشروط المثلى لإزالة Cr(VI) من المحاليل المائية باستخدام (NCFs) :**1.2.IV دراسة تأثير التركيز الابتدائي Cr(VI) :**

من أجل دراسة تأثير التركيز الأولي لـCr(VI) :

- تم تحضير محاليل ذات تراكيز مختلفة لـCr(VI) : (5-10-20-30-40-50) mg/l بحجم 200ml.
- نضيف للمحاليل جرعة 1g/l من المادة المازة (NCFs) حيث كانت قيمة pH=6 عند فترات زمنية مختلفة تتراوح بين (5-120) min.
- خلط المحاليل المحضرة التي اضفنا لها المادة المازة (NCFs) باستخدام حاضنة شاكر (shaker incubator) 150 دورة في الدقيقة.
- اجراء الفصل بجهاز الطرد المركزي عند 3000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق.



الشكل 31: تأثير التركيز الأولي Cr(VI).

من خلال المنحنيات المتحصل عليها في الشكل 31:

- نلاحظ أن نسبة إزالة Cr(VI) كانت في زيادة مستمرة مبدئياً عند التركيز (5mg/l) حيث بلغت أكبر نسبة للإزالة تقريبا 92% ثم ثبتت تدريجياً. و مع زيادة تركيز المادة الممتزة Cr(VI) كما هو موضح في (الشكل 9) انخفضت نسبة الازالة تدريجياً.
- يمكن أن تعود الزيادة الأولية في نسبة الازالة عند تركيز منخفض من Cr(VI) الى النسبة المنخفضة الأولية لايونات Cr(VI) بالنسبة لمواقع الامتزاز. و هذا عائد الى ان مواقع الامتزاز لم تكن مشبعة في هذه المرحلة (C=5mg/l)، اما الزيادة في التراكيز الأولية تؤدي الى تشبع المواقع النشطة للمادة المازة (NCFs) و هذا يؤدي أيضا الى تقليل امتزاز ايونات Cr(VI) و الذي كان سببا في انخفاض النسب المئوية للامتزاز عند زيادة تركيز Cr(VI).
- هذه النتائج تتوافق مع دراسة أخرى [146]. في هذه الأخيرة تم دراسة تأثير التركيز الأولي في عملية امتزاز Cr(VI) على سطح نفايات النسيج المنزلية المعدلة و على سطح نفايات النسيج

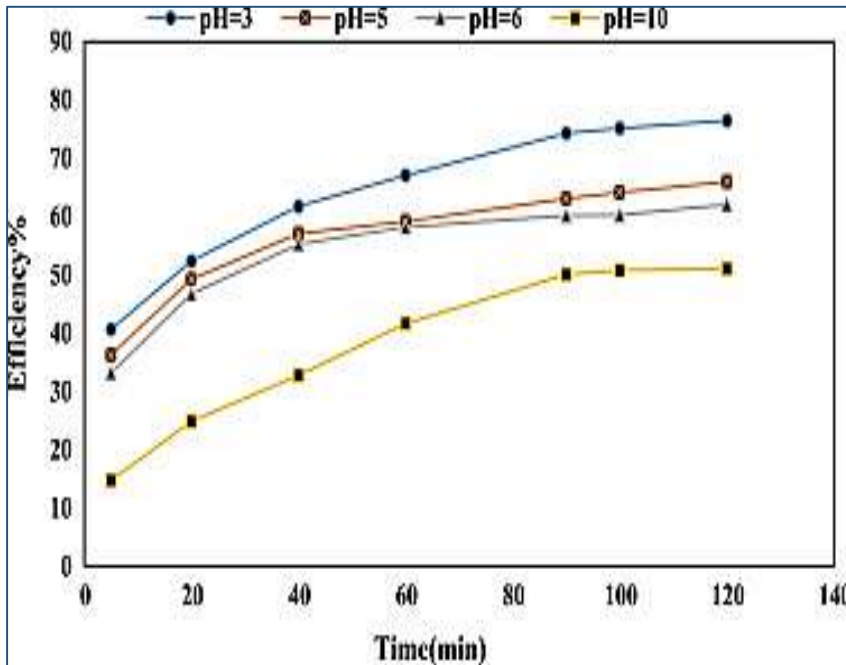
الصناعية المعدلة. حيث كانت قيم التراكيز الأولية في نطاق (10-250mg/l) و قدر زمن الاتصال ب 180min. زادت سعة الامتزاز تدريجيا مع زيادة التركيز الأولي حتى الوصول الى الاتزان عند التركيز 100mg/l؛ و ذلك لأن المادة المازة أصبحت مشبعة.

- بلغت السعة القصوى لامتزاز Cr(VI) حوالي 2.19mg/l بالنسبة لنفايات النسيج المنزلية المعدلة و بالنسبة لنفايات النسيج الصناعية المعدلة بلغت السعة القصوى للامتزاز حوالي 1.63mg/l.
- نشرت أوراق بحثية أخرى تتوافق مع هذه النتائج [135]. تضمنت امتزاز Cr(VI) على سطح فحم حجري معالج بحمض (ALC). في هذه الدراسة تراوحت التراكيز الأولية لـ Cr(VI) (20-100ppm) مع تثبيت الشروط التجريبية الأخرى (كمية المادة المازة 3.5g، زمن الاتصال 4 ساعات و pH=1).
- لوحظ ان معدل إزالة الكروم السداسي Cr(VI) انخفض من 98% الى 76% عندما يزيد التركيز الأولي من (20-100ppm) و ذلك لزيادة كمية أيونات الكروم السداسي في المحلول لنفس العدد من المواقع النشطة و نفس مساحة السطح للمادة المازة. و قد يعود الانخفاض في النسبة المئوية للامتزاز الى عدم وجود مجموعات وظيفية سطحية كافية لاستيعاب العدد الكبير من أيونات المعدن Cr(VI) في المحلول.
- من أجل قيمة تركيز أولية (20ppm) تم العثور على القيمة المثلى لإزالة الكروم لتكون 98% مع تثبيت الشروط التجريبية الأخرى.

2.2.IV تأثير الأس الهيدروجيني pH :

من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني pH على نسبة إزالة Cr(VI) من المحاليل المائية:

- تم تحضير محاليل ذات pH مختلفة (3-5-6-10) حيث تم استخدام HCl و NaOH 1N من أجل ضبط مستوى pH قبل كل تجربة. حيث قدر حجم المحاليل بـ 200ml.
- نضيف للمحاليل المحضرة جرعة 0.5g/l من المادة المازة (NCFs) و كان تركيز Cr(VI) 30mg/l في فترات زمنية مختلفة تتراوح بين (5-120) min.
- تم اجراء الخلط باستخدام حاضنة شاكر (shaker incubator) عند 150 دورة في الدقيقة.
- الفصل بجهاز الطرد المركزي عند 3000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق.



الشكل 32: تأثير الأس الهيدروجيني pH على نسبة إزالة Cr(VI) من المحاليل المائية. من خلال المنحنيات المتحصل عليها في (الشكل 32):

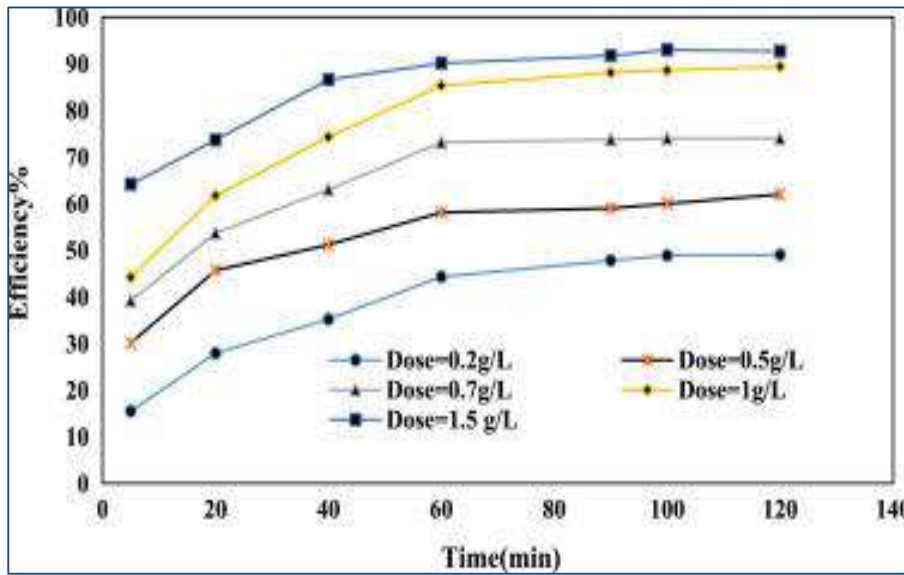
- نلاحظ ان نسبة الازالة (الامتزاز) تقل بزيادة قيمة pH و تكون كبيرة عند pH=3، حيث بلغت اعلى نسبة للازالة 88% تقريبا و عموما فان نسبة الامتزاز تكون جيدة في الوسط الحامضي على عكس الوسط القاعدي.

- النتائج لا تتوافق مع دراسة أخرى [147]، حيث تم دراسة تأثير الاس الهيدروجيني على امتزاز الكروم السداسي Cr(VI). تم استخدام نفايات الشاي وقشر الأرز كمادة مازة كل على حدى عند قيم مختلفة من pH في مجال من 3 الى 5.2.
- لوحظ عند ارتفاع قيم pH من 3 الى 5.2 حقق ذلك ارتفاع في نسبة المئوية للإزالة حيث بلغت 99.3% عند استخدام نفايات الشاي و 86.8% عند استخدام قشر الأرز، وعند زيادة pH فوق 5.2 أدى الى انخفاض نسبة ازالة الكروم Cr(VI) في المحلول.
- النتائج تتوافق مع دراسة أخرى [135]، من اجل دراسة تأثير الاس الهيدروجيني لتحقيق أقصى قدر من كفاءة الإزالة، أجريت تجربة الامتزاز في نطاق الاس الهيدروجيني (5-1 pH)، و تركيز الكروم Cr(VI) 20ppm و كمية المادة المازة (ALC) 3.5g. لوحظ ان اقصى نسبة مئوية للامتزاز ل Cr(VI) كانت حوالي 98% و 73% و 63% لاس الهيدروجيني 1 و 3 و 5 على التوالي.
- الرقم الهيدروجيني pH=1 حقق أعلى كفاءة للإزالة مقارنة بقيم الكفاءة التي تم الحصول عليها في قيم pH أخرى. مع زيادة الرقم الهيدروجيني من 1 الى 5 انخفضت كفاءة إزالة Cr(VI).

3.2.IV تأثير جرعة ألياف السليلوز النانوي (NCFs):

تم دراسة تأثير جرعة (NCFs) على إزالة أيونات Cr(VI) من المحاليل المائية:

- في البداية تم تحضير محاليل بتركيز Cr(VI) 30mg/l و pH=6 و ذات حجم 200ml.
- إضافة جرعات مختلفة من المادة المازة (NCFs) تراوحت بين (0.2-0.5-0.7-1-1.5) g/l.
- تم اجراء الخلط باستخدام حاضنة شاكر (shaker incubator) خلال فترات زمنية تراوحت بين (5-120) min.
- و أخيرا تم الفصل بجهاز الطرد المركزي عند 3000 دورة في الدقيقة.



الشكل 33: تأثير جرعة (NCFs) على نسبة إزالة أيون Cr(VI) من المحاليل المائية. من خلال المنحنيات المعطاة في الشكل 33:

- نلاحظ زيادة في نسب امتزاز أيونات الكروم السداسي Cr(VI) من المحاليل المائية مع زيادة جرعة المادة المازة (NCFs) حتى الحد الأقصى حيث بلغت اعلى قيمة لنسبة الامتزاز 85% تقريبا بعد 60 دقيقة عند إضافة جرعة 1.5g/l من المادة المازة (NCFs). يمكن أن يعود ذلك الى وجود مواقع اكثر نشاطا لنفس العدد من أيونات الكروم السداسي Cr(VI).
- ان الزيادة في نسب الامتزاز التي تتوافق مع زيادة جرعات المادة المازة تعود الى أن زيادة جرعة (NCFs) تؤدي الى زيادة كثافة مواقع فعالة فارغة عند استخدام تركيز ثابت من Cr(VI).
- النتائج تتوافق مع دراسة أخرى [135]. تم فيها دراسة تأثير جرعة المادة المازة فحم حجري (lignite) coal) معالج بحمض (ALC) على عملية امتزاز Cr(VI) عن طريق تغيير كمية المادة المازة من (0.5- 3.5g) و تثبيت الشروط التجريبية الأخرى (pH=1، زمن الاتصال 4 ساعات و تركيز Cr(VI) (20ppm)). لوحظ أن نسبة الامتزاز المثوية ل Cr(VI) تزيد من 68,45% الى

98% عندما تزيد كمية (ALC) من 0.5g الى 3.5g، حيث أنه بزيادة كمية المادة المازة زاد

عدد المراكز النشطة، مما أدى الى زيادة كفاءة الامتزاز الاجمالية.

- بالنسبة لدراسة تأثير كمية (ALC) على امتزاز Cr(VI) في ظل شروط تجريبية ثابتة، تم العثور على أن 3.5g من (ALC) هي القيمة المثلى لإزالة Cr(VI).
- النتائج لا تتوافق مع دراسة أخرى [147]، حيث تم فيها دراسة تأثير جرعة المادة المازة نفايات الشاي وقشر الأرز كل على حدى على عملية امتزاز الكروم السداسي Cr(VI)، عن طريق تغيير جرعة المادة المازة من (0.1-1.3g/l) وتثبيت الشروط التجريبية الأخرى (pH=5.2 وزمن الاتصال ساعتان).
- فكانت نسبة الإزالة ل Cr(VI) تزداد من 70.25% الى 84.05% باستخدام نفايات الشاي ومن 65.10% الى 82.12% باستخدام قشر الأرز وذلك عند جرعة المادة المازة من 0.1g/l الى 0.6 g/l، وعند زيادة جرعة المادة المازة حدث انخفاض مفاجئ في إزالة Cr(VI) من 84.05% الى 60.15% باستخدام نفايات الشاي ومن 82.12% الى 58.6% باستخدام قشر الأرز، ويعود سبب الانخفاض المفاجئ الى تداخل مواقع الامتزاز واكتظاظ المادة المازة، و هذا ما أدى الى التقليل من امتزاز Cr(VI) من الوسط المائي.

3.IV نمذجة نتائج الامتزاز :

1.3.IV دراسة حركية الامتزاز :

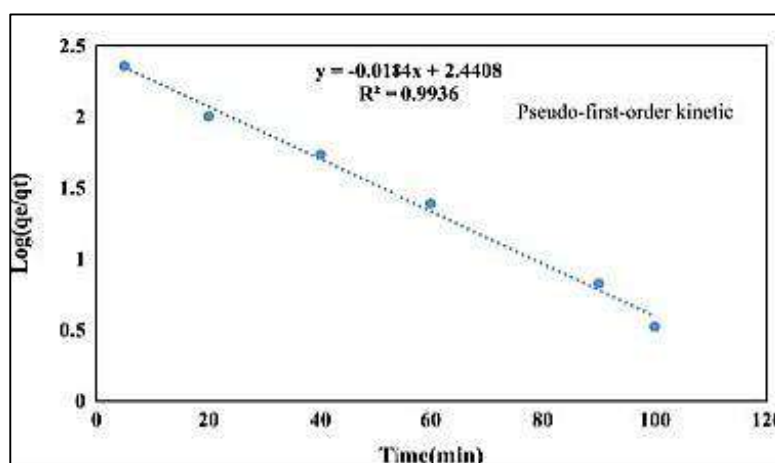
الهدف الرئيسي من دراسة النمذجة الحركية هو تحديد النموذج الحركي الذي يتوافق مع امتزاز Cr(VI)، و قد تم تطبيق نموذج الرتبة الوهمية الأولى و نموذج الرتبة الوهمية الثانية.

يمكن تلخيص نتائج الدراسة الحركية في الجدول التالي:

الجدول 9: نتائج الدراسة الحركية

قيمة الثوابت	ثوابت النماذج	النماذج الحركية
0.042	$K_1(\text{min}^{-1})$	نموذج الرتبة الوهمية الأولى Pseudo-first-order
275.42	$q_e(\text{cal})$	
0.993	R^2	
0.0002	$K_2(\text{g/mg.min})$	نموذج الرتبة الوهمية الثانية Pseudo-second-order
500	$q_e(\text{cal})$	
0.931	R^2	

- نلاحظ من خلال (الجدول 9) أن معامل الارتباط لنموذج الرتبة الوهمية الأولى لامتزاز الكروم السداسي Cr(VI) من المحاليل المائية على ألياف السليلوز النانوية (NFCs) ($R^2=0.993$)، و معامل الارتباط لنموذج الرتبة الوهمية الثانية ($R^2=0.932$). أي ان معامل الارتباط لنموذج الرتبة الوهمية الأولى أكبر من معامل الارتباط لنموذج الرتبة الوهمية الثانية، وهذا يدل على ان نموذج الرتبة الوهمية الأولى أكثر ملائمة لوصف حركية امتزاز Cr(VI) على سطح (NCFs).



الشكل 34: النموذج الحركي الزائف من الدرجة الأولى لامتزاز Cr (VI) من المحاليل المائية باستخدام NCFs عند (pH: 6، جرعة NCFs: 1g/l) (Cr (VI) التركيز: 5-50mg/l).

- النتائج المتحصل عليها لا تتوافق مع النتائج الحركية لدراسة أخرى [147]. تم فيها استخدام نفايات الشاي و قشر الأرز في عملية امتزاز Cr(VI). حيث كانت قيمة معامل الارتباط R^2 للنموذج الحركي للرتبة الوهمية الثانية أعلى من قيمة معامل الارتباط للنموذج الحركي للرتبة الوهمية الأولى. و بالتالي فان نتائج الدراسة تتوافق مع النموذج الحركي للرتبة الوهمية الثانية.
- هذه النتائج لا تتوافق أيضا مع دراسة تضمنت امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح (ALC) حيث كانت النتائج الحركية لهذه الأخيرة تتوافق مع النموذج الحركي للرتبة الوهمية الثانية [135].

- و في دراسة أخرى لامتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح نفايات النسيج المنزلية المعدلة و على سطح نفايات النسيج الصناعية المعدلة كانت النتائج تتوافق مع النموذج الحركي للرتبة الوهمية الثانية أيضا [146].

2.3.IV دراسة ايزوتارم الامتزاز :

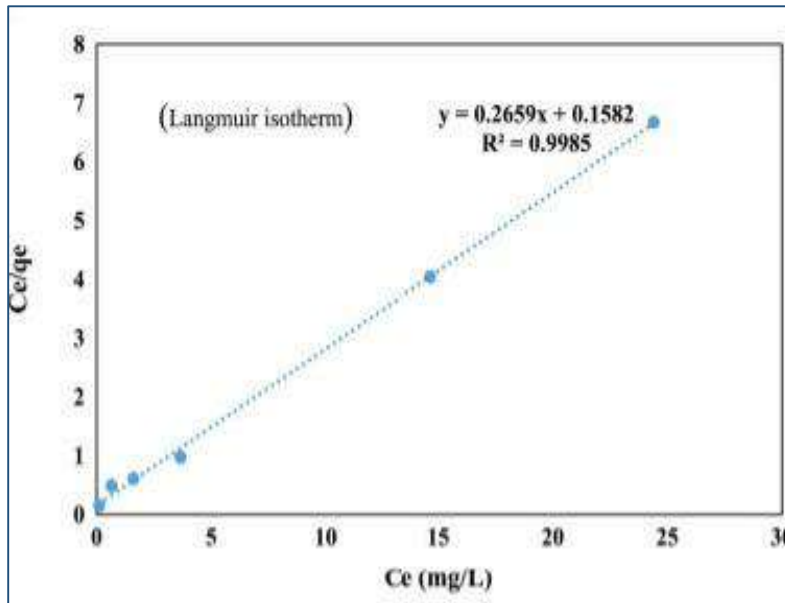
بالنسبة للنماذج التي تم دراستها هي نموذج لنجمير (Langmuir) و فرندليش (Freundlich)، و قد قمنا بتلخيص كل من المعادلات و الصيغ الخطية لنماذج الامتزاز المدروسة في (الجدول 8).

و الجدول التالي يمثل ثوابت النماذج المختلفة لايزوتارم الامتزاز :

جدول 10: نتائج دراسة ايزوتارمات الامتزاز

قيم الثوابت	ثوابت الايزوتارم	نماذج الايزوتارم
3.76	$q_{max}(mg/g)$	ايزوتارم لنجمير (Langmuir)
0.042	$K_L (l/mg)$	
0.998	R^2	
3.16	N	ايزوتارم فرنديش (Freundlich)
1.71	$K_F (mg/g)$	
0.87	R^2	

- من خلال الجدول يمكن ملاحظة أن امتزاز Cr(VI) على سطح (NCFs) كان معامل الارتباط لايزوتارم (Langmuir) $R^2=0.998$ اعلى من معامل الارتباط لايزوتارم (Freundlich) $R^2=0.87$. و بالتالي فان ايزوتارم (Langmuir) أكثر ملائمة لوصف امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح (NCFs).

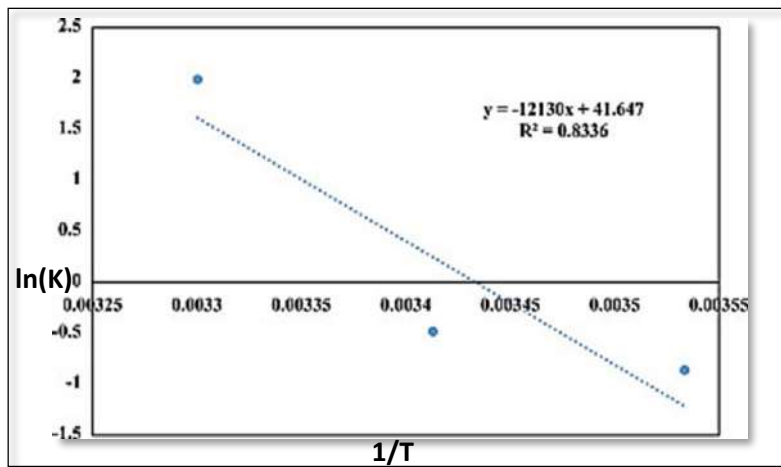


الشكل 35: نمذجة ايزوتارم لنجمير.

- النتائج المتحصل عليها تتوافق مع دراسة أخرى [147]، حيث تم دراسة أربعة نماذج ايزوتارم لوصف عملية امتزاز Cr(VI) على نفايات الشاي وقشر الأرز. لوحظ ان النموذج الأكثر ملائمة مقارنة مع النماذج الأخرى هو نموذج لنجمير فكانت قيمة معامل الارتباط عند استخدام نفايات الشاي $R^2=0.96$ وقشر الارز $R^2=0.93$ لامتزاز الكروم Cr(VI) من المحاليل المائية .
- و من ناحية أخرى فان النتائج المتحصل عليها لا تتوافق مع دراستين تم في احدهما دراسة امتزاز Cr(VI) من المحاليل على سطح (ALC) حيث كان النموذج الأكثر ملائمة هو ايزوتارم فرنديش بمعامل ارتباط قدر ب $R^2=0.996$ [135]. اما في الدراسة الأخرى فقد تم دراسة امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح نفايات النسيج المنزلية المعدلة و كانت النتائج تتوافق مع نموذج فرنديش بمعامل ارتباط قدر ب $R^2=0.9999$ اما بالنسبة لامتزاز Cr(VI) على سطح نفايات النسيج الصناعية المعدلة $R^2=0.9997$ [146].

3.3.IV حساب الدوال الترموديناميكية:

تم تعيين قيم كمية الحرارة (الانتالبي ΔH°) المصاحبة لامتزاز Cr(VI) من المحاليل على سطح (NCFs)، و ذلك برسم قيم $\ln K$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ في الشكل التالي:



الشكل 36: منحنى ترموديناميكية امتزاز Cr(VI) على سطح (NCFs)

من خلال المنحنى وجد أن الميل (slope) الخاص بمنحنى ترموديناميكية امتزاز ايون معدن Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح (NCFs) قيمته تساوي (12.13).

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

ثم تم حساب ΔG° و ΔS° بتطبيق المعادلات الملخصة في الفصل الثالث. لنحصل على الجدول التالي الذي يمثل قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS° ، ΔG° ، ΔH°) الخاصة بامتزاز Cr(VI) على سطح الياف السليلوز النانوية (NCFs) عند مختلف درجات الحرارة.

جدول 11: نتائج الدراسة الترموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة

ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (Kj/mol)	ΔG° (Kj/mol)	درجة الحرارة (T)
100.84	0.346	-0.198	283
		-0.202	293
		-0.205	303


من خلال الجدول نلاحظ أن قيمة ΔH° كانت موجبة (100.84Kj/mol) أي ان الامتزاز ماص للحرارة و ذلك لوجود عملية امتصاص بالإضافة الى عملية الامتزاز اذ ان ايونات معدن Cr(VI) الممتزة على سطح (NCFs) تنتشر داخل المسام و تزداد سرعة انتشارها، في حين أن قيم التغير للطاقة الحرة لجيبس ΔG° كانت ذات قيم سالبة و هذا دليل على أن امتزاز الكروم السداسي Cr(VI) من المحاليل المائية على سطح (NCFs) عملية تلقائية، كما تبين أن قيمة ΔS° كانت موجبة مما يدل على أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حركة مستمرة على السطح.

4.IV مقارنة بين كفاءة و نسبة الامتزاز لعملية امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على السليلوز المستخلص من مصادر مختلفة:

كما ذكرنا سابقا فانه يمكن استخدام السليلوز المستخلص من النفايات الزراعية في عملية امتزاز المعادن الثقيلة كالكروم السداسي Cr(VI) من المحاليل المائية . و الجدول (12) يمثل مقارنة بين السليلوز من مصادر مختلفة في عملية امتزاز الكروم السداسي على سطحه.

جدول 12: مقارنة بين كفاءة و نسبة الامتزاز لعملية امتزاز Cr(VI) من المحاليل المائية على السليلوز المستخلص من مصادر مختلفة

المرجع	نسبة الامتزاز (%)	كفاءة الامتزاز (mg/g)	المادة الممتزة	مصدر السليلوز (المادة المازة)
[148]	%93	-	Cr(VI)	نفايات صناعة معالجة الجمبري و فضلات خرق القطن
[149]	%97.9	129.3mg/g		نفايات الجرائد
[59]	-	73.52mg/g		نفايات النخيل
[150]	-	12.41mg/g		قشر الأرز
[133]	%92.99	-		قشر الأرز



الخلاصة

العامة

الخلاصة العامة:

ان الهدف من هذا العمل هو إزالة الكروم السداسي من المحاليل المائية باستخدام السليلوز المستخلص من قشر الأرز، مع مقارنة نتائج دراسة الامتزاز بدراسات أخرى.

تم اعداد قشر الأرز المستخدم في هذه الدراسة من شمال إيران، من اجل استخلاص السليلوز منه عبر عدة مراحل. أولاً أجريت المعالجة الفيزيائية على قشر الأرز. الغسل و التجفيف ثم الطحن و الغريلة. بعدها أجريت المعالجة الكيميائية.

ثم قمنا بالتطرق لعملية امتزاز الكروم السداسي على سطح ألياف السليلوز النانوية (NCFs) المستخلصة من قشر الأرز، لدراسة تأثير العوامل (التركيز الابتدائي، جرعة المادة المازة (NCFs)، الاس الهيدروجيني). أظهرت النتائج انه وفقاً للشروط التالية: عند $pH=6$ و زمن الاتصال 100 دقيقة، جرعة المادة المازة 1.5g/l و التركيز الاولي للكروم 30mg/l. وصلت نسبة الامتزاز الى 92.99%.

ومن خلال النتائج أيضاً فانه بتطبيق ايزوتارمات Langmuir و Freundlich قد تبين انه ايزوتارم Langmuir اكثر ملائمة لوصف ايزوتارم امتزاز Cr(VI) على سطح الياف السليلوز النانوي (NCFs) ($R^2=0.998$). اما عند تطبيق نموذج الرتبة الوهمية الأولى والرتبة الوهمية الثانية فقد أوضحت النتائج ان حركية امتزاز Cr(VI) على سطح (NCFs) تتوافق مع نموذج الرتبة الوهمية الأولى ($R^2=0.993$).

التوصيات و الآفاق المستقبلية:

- تتمين استخدام السليلوز المستخلص من النفايات في العديد من المجالات.
- يعتبر السليلوز المستخلص من النفايات مادة ذات افاق واعدة في عملية الامتزاز.

- تعديل سطح السليلوز او إضافة مواد مازة أخرى كالطين او الشيتوزان او باز شيف او الزيوليت من أجل تحقيق كفاءة امتزاز أفضل.
- العمل على البحث عن مواد مازة أخرى مستخلصة من الكتلة الحيوية و ذات مصادر متجددة.
- البحث في كفاءة اللجنين و الهيميسليلوز في عملية الامتزاز.
- العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت و الجهد و للحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن.



المراجع

المراجع العربية:

- [61]. الزهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز. بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء، العراق، 2017.
- [66]. د. عبد الله بن سليمان الفراج و آخرون، تلوث التربة و النبات بالمعادن الثقيلة في منطقة مهد الذهب و تأثيرها بالبعد عن المنجم، قسم علوم التربة-مركز البحوث الزراعية، 2008.
- [69]. ابراهيم مهدي عزوز و آخرون، دراسة لمنولوجية لمياه عين تاور غاء جنوب غرب ليبيا لتقييم مدى ملائمتها لتربية الاحياء المائية، المؤتمر الرابع للعلوم البيئية، جامعة بابل -العراق، 2012.
- [76]. وفاء ناصر محمد سعيد، الدراسة الحركية و الثرموديناميكية لامتزاز أيونات ($Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}$) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم، كلية العلوم-قسم الكيمياء. جامعة كربلاء، 2006.
- [77]. أ.د. محمد مجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، الاكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، هبة النيل العربية، 2007.
- [78]. عطية جمال، ازالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. ص 19. 2018.
- [79]. محمد بن علي العتيبي، تحديد الجرعات الفعلية من الفحم النشط في معالجة حالات التسمم الدوائي الحاد، أطروحة ماجستير جامعة نايف العربية للعلوم الامنية -الرياض. ص 13، 15، 2013.
- [80]. المؤسسة العامة للتدريب المهني والتقني بالمملكة العربية السعودية، كتاب اساسيات الكيمياء الفيزيائية "كيمياء السطح". الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج، 2008.
- [86]. بوحادة صفاء و بن دادي عفاف، امتزاز صبغة ازرق المثلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الايليت -كاولنيت والسليولوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة، كلية الرياضيات وعلوم المادة -قسم الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة. ص 10، 2020.
- [100]. أحمد فتحي سيد أحمد، الكيمياء الحيوية، دار الفجر للنشر و التوزيع، 2002.

المراجع الأجنبية:

- [1]. Hokkanen, S., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 2016. 91: p. 156-173.
- [2]. Shakoor, M.B., et al., Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan. *International journal of environmental research and public health*, 2015. 12(10): p. 12371-12390.
- [3]. Hu, B., et al., Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials. *Biochar*, 2020. 2(1): p. 47-64.
- [4]. Escudero, C., et al., Effect of chromium speciation on its sorption mechanism onto grape stalks entrapped into alginate beads. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S1293-S1302.
- [5]. Chen, Z., et al., Synthesis and fabrication of g-C₃N₄-based materials and their application in elimination of pollutants. *Science of the Total Environment*, 2020: p. 139054.
- [6]. Xiangxue, W., et al., Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2021. 35(3): p. 260-270.
- [7]. Barbosa, S.G., et al., A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 298: p. 146-153.
- [8]. Law, Y., et al., Integrative microbial community analysis reveals full-scale enhanced biological phosphorus removal under tropical conditions. *Scientific reports*, 2016. 6(1): p. 1-15.
- [9]. Vasudevan, S., J. Lakshmi, and G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of hazardous materials*, 2011. 192(1): p. 26-34.
- [10]. Garmsiri, M. and H.R. Mortaheb, Enhancing performance of hybrid liquid membrane process supported by porous anionic exchange membranes for removal of cadmium from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2015. 264: p. 241-250.
- [11]. Rao, Z., et al., Surface decoration of amino-functionalized metal-organic framework/graphene oxide composite onto polydopamine-coated membrane substrate for

highly efficient heavy metal removal. *ACS applied materials & interfaces*, 2017. 9(3): p. 2594-2605.

[12]. Prabhu, V., S. Lee, and H.L. Clack, Electrostatic precipitation of powdered activated carbon and implications for secondary mercury adsorption within electrostatic precipitators. *Energy & Fuels*, 2011. 25(3): p. 1010-1016.

[13]. Feng, Y., et al., Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016. 2(5): p. 800-831.

[14]. Ray, P.Z. and H.J. Shipley, Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. *RSC Advances*, 2015. 5(38): p. 29885-29907.

[15]. Samanta, A., S. Das, and S. Jana, Exploring β -FeOOH nanorods as an efficient adsorbent for arsenic and organic dyes. 2018.

[16]. Ahalya, N., T. Ramachandra, and R. Kanamadi, Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, 2003. 7(4): p. 71-79.

[17]. Deng, J.-H., et al., Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 226: p. 189-200.

[18]. Chandra, V. and K.S. Kim, Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chemical Communications*, 2011. 47(13): p. 3942-3944.

[19]. Ji, L., et al., Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry. *Environmental toxicology and chemistry*, 2010. 29(12): p. 2713-2719.

[20]. Oleszczuk, P., B. Pan, and B. Xing, Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes. *Environmental science & technology*, 2009. 43(24): p. 9173-9167

[21]. Saning, A., et al., Green and sustainable zero-waste conversion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) into superior magnetic carbon composite adsorbents and supercapacitor electrodes. *RSC advances*, 2019. 9(42): p. 24248-24258.

[22]. Zhang, M., et al., Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2012. 210: p. 26-32.

[23]. Da'na, E., Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017. 247: p. 145-157.

- [24]. Agasti, N., Decontamination of heavy metal ions from water by composites prepared from waste. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021: p. 100088.
- [25]. Elanthikkal, S. ,et al., Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate polymers*, 2010. 80(3): p. 852-859.
- [26]. Chen, W., et al., Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 2011. 18(2): p. 433-442.
- [27]. Chen, D., et al., Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(1): p. 709-716.
- [28]. Zheng, L., et al., Preparation of cellulose derived from corn stalk and its application for cadmium ion adsorption from aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(2): p. 1008-1015.
- [29]. Fan, G., et al., Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid. *Carbohydrate polymers*, 2013. 94(1): p. 71-76.
- [30]. Bicu, I. and F. Mustata, Optimization of isolation of cellulose from orange peel using sodium hydroxide and chelating agents. *Carbohydrate polymers*, 2013. 94(1): p. 341-348.
- [31]. Reddy, J.P. and J.-W. Rhim, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. *Materials Letters*, 2014. 129: p. 20-23.
- [32]. Zhu, H.-X., et al., Removal of Cu²⁺ from aqueous solutions by the novel modified bagasse pulp cellulose: Kinetics, isotherm and mechanism. *Carbohydrate polymers*, 2015. 129: p. 115-126.
- [33]. Lessa, E.F., et al., Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes. *Carbohydrate Polymers*, 2017. 157: p. 660-668.
- [34]. Guiza, S., Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering*, 2017. 99: p. 134-140.
- [35]. Sun, N., X. Wen, and C. Yan, Adsorption of mercury ions from wastewater aqueous solution by amide functionalized cellulose from sugarcane bagasse. *International journal of biological macromolecules*, 2018. 108: p. 1199-1206.
- [36]. Jiang, Z. and D. Hu, Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. 276: p. 105-114.

- [37]. Lamaming, J., et al., Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydrate Polymers*, 2015. 127: p. 202-208.
- [38]. Tuzzin, G., et al., Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. *Carbohydrate polymers*, 2016. 148: p. 69-77.
- [39]. Wang, Z., et al., Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 2017. 157: p. 945-952.
- [40]. Zhao, T., et al., Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate polymers*, 2018. 184: p. 164-170.
- [41]. Prado, K.S. and M.A. Spinacé, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. *International journal of biological macromolecules*, 2019. 122: p. 410-416.
- [42]. Ventura-Cruz, S. and A. Tecante, Extraction and characterization of cellulose nanofibers from Rose stems (*Rosa spp.*). *Carbohydrate polymers*, 2019. 220: p. 53-59.
- [43]. Prasanna, N.S. and J. Mitra, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. *Carbohydrate Polymers*, 2020. 247: p. 116706.
- [44]. Tedjani, C.F., O.B. Mya, and A. Rebiai, Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020. 17: p. 100307.
- [45]. Júnior, O.K., L.V.A. Gurgel, and L.F. Gil, Removal of Ca (II) and Mg (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, 2010. 79(1): p. 184-191.
- [46]. Inoue, K., et al., Selective adsorption of chromium (VI) from zinc (II) and other metal ions using persimmon waste gel. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(2): p. 123-128.
- [47]. Abdel-Halim, E. and S.S. Al-Deyab, Chemically modified cellulosic adsorbent for divalent cations removal from aqueous solutions. *Carbohydrate polymers*, 2012. 87(2): p. 1863-1868.
- [48]. Wang, L. and J. Li, Adsorption of CI Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*, 2013. 42: p. 153-158.
- [49]. Qi, Y., J. Li, and L. Wang, Removal of Remazol Turquoise Blue G-133 from aqueous medium using functionalized cellulose from recycled newspaper fiber. *Industrial Crops and Products*, 2013. 50: p. 15-22.

- [50]. Monier, M., I. Kenawy, and M. Hashem, Synthesis and characterization of selective thiourea modified Hg (II) ion-imprinted cellulosic cotton fibers. *Carbohydrate polymers*, 2014. 106: p. 49-59.
- [51]. Ma, Q. and L. Wang, Adsorption of Reactive blue 21 onto functionalized cellulose under ultrasonic pretreatment: Kinetic and equilibrium study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. 50: p. 229-235.
- [52]. Suopajarvi, T., et al., Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. *Journal of water process engineering*, 2015. 5: p. 136-142.
- [53]. Garba, Z.N., et al., Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals—a review. *Science of the Total Environment*, 2020. 717: p. 135070.
- [54]. Hussin, M.H., et al., Physicochemical of microcrystalline cellulose from oil palm fronds as potential methylene blue adsorbents. *International journal of biological macromolecules*, 2016. 92: p. 11-19.
- [55]. Kumari, S., G.S. Chauhan, and J.H. Ahn, Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistent removal of methylene blue from its aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 304: p. 728-736.
- [56]. Srasri, K., et al., Recovery potential of cellulose fiber from newspaper waste: An approach on magnetic cellulose aerogel for dye adsorption material. *International journal of biological macromolecules*, 2018. 119: p. 662-668.
- [57]. Shanmugarajah, B., et al., Valorization of palm oil agro-waste into cellulose biosorbents for highly effective textile effluent remediation. *Journal of cleaner production*, 2019. 210: p. 697-709.
- [58]. Ganguly, P., et al., Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water treatment. *Fuel*, 2020. 280: p. 118581.
- [59]. Hosseini, M., et al., Preparation of ultra-lightweight and surface-tailored cellulose nanofibril composite cryogels derived from Date palm waste as powerful and low-cost heavy metals adsorbent to treat aqueous medium. *Industrial crops and products*, 2020. 154: p. 112696.
- [60]. Pinto, A.H., et al., Wood-based cellulose nanocrystals as adsorbent of cationic toxic dye, Auramine O, for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(5): p. 104187.

- [62]. Bourhane, B., La pollution par les métaux lourds dans la région d Annaba Sources de contamination des écosystèmes aquatiques Biologie et physiologie des organismes marins, in Département des Sciences de Mer 2010, université Badji Mokhtar _Annaba_. p. p(6-7).
- [63]. Samia, H.Z.G.S.S., Evaluation du transfert des métaux lourds dans le système sol - plante (phragmites australis) dans le bassin versant d'oued Nil la région de Jijel in Département De Biologie. (2015-2016), université M'hamed bougara.
- [64]. Everaart, J.M.a.N., J., "Heavy metals in surface Sediments and epibenthic Macroinvertebrates from the coastal zone and continental slope of Kenya". Marine poll.Bull, 1995: p. 31:281-289.
- [65]. Papagiannis, I., Kagalou, I.; Leonardos, J. Petridis, D. and Kalfa, K., "copper zinc in four fresh water fish species from Lake Pamvotis (Greece)". Environ .Int, 2004: p. 30:357-362.
- [67]. Majed, A.M., Mahmoud, A, H and Hassan, M.A., "Heavy metal contents of some Molluscs and Crustaceans Along Al Hodedah Sea ". Bull. Nat .of Oceanog and fish . 2002: p. 28:331-319.
- [68]. Federation, W.E. and A. Association, Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.
- [70]. CHOUCHANE, T., Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. 2010, Université Badji Mokhtar de Annaba.
- [71]. Wilmer, D., PW Atkins, CA Trapp: Solutions Manual for Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, ISBN 0-19-855732-9, 1994. 1996, Wiley Online Library.
- [72]. BELBACHIR, I., Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. 2018, 23-10-2018.
- [73]. Makhoukhi, B., Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. 2008, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science.
- [74]. Belbachir, I. and B. Makhoukhi, Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. 75: p. 105-111.
- [75]. Gherbi, N., Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. 2008.

- [81]. M^{elle}, N., Benkhannouche ,A ,Ledjeri "Adsorption des métaux lourds sur le minerai de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa)et de l'apatite synthétique". 2013, université Abderrahmane Mira-Bejaia. p. p22.
- [82]. M^{lle}, O., Chegaar ,W, Djeribiai "Polluant organique (phénol) par adsorption sur argile naturelle. 2017/2018, Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued p. p24.
- [83]. N. Alili , D.L., Valorisation des déchets de la pomme terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse 2019, Université AKli Mohand Oulhadj -Bouira. p. 3.
- [84]. al, T.C.e., Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux .2008 .A-N° 27 Volume -B,p: p. (57-62).
- [85]. Sedira, N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes 2013, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.
- [87]. P.Pascaud, Aptites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate le tiludronate. 2012, université de Toulouse.
- [88]. .Merzoug, N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. (2013-2014), université Mohamed Cherif Massaadia Souk- Ahras
- [89]. al, K.A.e., Adsorption of méthylène Blue on raw and activated Clay :case study of Bengurir clay J . Master Environ sci 2018. 9(6): p. 1750-1761.
- [90]. A . Aarfane , A.S., M. ElKrati , Monkade, E. K. Lhadi Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorant Red 195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les machefers (Kinetic and the rmodynamicstudy of the adsorption of Red 195 and Methylen ebludyes on flyash and bottomash in aqueous medium),. 2014.
- [91]. Menon, V. and M. Rao, Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. Progress in energy and combustion science, 2012. 38(4): p. 522-550.
- [92]. Belgacem, M.N. and A. Gandini, Monomers, polymers and composites from renewable resources. 2011: Elsevier.
- [93]. Sluiter, A., et al., Determination of extractives in biomass. Laboratory analytical procedure (LAP), 2005. 1617.

- [94]. Ahmad, M., et al., Development of novel assays for lignin degradation: comparative analysis of bacterial and fungal lignin degraders. *Molecular Biosystems*, 2010. 6(5): p. 815-821.
- [95]. Ralph, J., Hydroxycinnamates in lignification. *Phytochemistry Reviews*, 2010. 9(1): p. 65-83.
- [96]. Ho Thi, T.N., Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco. 2008, École de technologie supérieure.
- [97]. Dalena, F., A. Basile, and C. Rossi, *Bioenergy systems for the future: prospects for biofuels and biohydrogen*. 2017: Woodhead Publishing.
- [98]. Bala, J.D., et al., A review on biofuel and bioresources for environmental applications, in *Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications*. 2016, Springer. p. 205-225.
- [99]. Carpenter, D., et al., Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, 2014. 16(2): p. 384-406.
- [101]. A. Hebeis, T., J. Guthrie., *The chemistry and Technology of cellulosic copolymers*. 2012, Berlin Heidelberg New York , Springer Science & Business Media.
- [102]. Abraham, E., et al., Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. *Carbohydrate polymers*, 2013. 92(2): p. 1477-1483.
- [103]. Hubbe, M.A., et al., Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, 2008. 3(3): p. 929-980.
- [104]. Hua, K., et al., Nanocellulose from green algae modulates the in vitro inflammatory response of monocytes/macrophages. *Cellulose*, 2015. 22(6): p. 3673-3688.
- [105]. Imai, T. and J. Sugiyama, Nanodomains of I α and I β cellulose in algal microfibrils. *Macromolecules*, 1998. 31(18): p. 6275-6279.
- [106]. Revol, J.-F., On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in *Valonia ventricosa*. *Carbohydrate Polymers*, 1982. 2(2): p. 123-134.
- [107]. Hanley, S.J., et al., Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from *Micrasterias denticulata*; evidence for a chiral helical microfibril twist. *Cellulose*, 1997. 4(3): p. 209-220.

- [108]. Hestrin, S. and M. Schramm, Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. *Biochemical Journal*, 1954. 58(2): p. 345.
- [109]. Moon, R.J., et al., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011. 40(7): p. 3941-3994.
- [110]. Dufresne, A., Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. 2017: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [111]. Ashjaran, A., et al., Overview of bio nanofabric from bacterial cellulose. *Journal of the Textile Institute*, 2013. 104(2): p. 121-131.
- [112]. Bychkov, A., et al., The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin. *Cellulose*, 2018. 25(1): p. 1-5.
- [113]. Vickers, N.J., Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Current biology*, 2017. 27(14): p. R713-R715.
- [114]. Singh, S., et al., Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (*Gelidiella acerosa*) cellulose nanocrystals. *International journal of biological macromolecules*, 2017. 99: p. 506-510.
- [115]. Savoo, S. and A. Mudhoo, Biomethanation macrodynamics of vegetable residues pretreated by low-frequency microwave irradiation. *Bioresource technology*, 2018. 248: p. 280-286.
- [116]. Khawas, P. and S.C. Deka, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydrate polymers*, 2016. 137: p. 608-616.
- [117]. Lee, H., S.B.A. Hamid, and S. Zain, Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. 2014.
- [118]. Hendriks, A. and G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 2009. 100(1): p. 10-18.
- [119]. Zhang, Z., I.M. O'Hara, and W.O. Doherty, Pretreatment of sugarcane bagasse by acid-catalysed process in aqueous ionic liquid solutions. *Bioresource Technology*, 2012. 120: p. 149-156.
- [120]. Pedersen, M. and A.S. Meyer, Lignocellulose pretreatment severity-relating pH to biomatrix opening. *New biotechnology*, 2010. 27(6): p. 739-750.

- [121]. Sun, Y. and J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, 2002. 83(1): p. 1-11.
- [122]. Abdel-Halim, E. and S.S. Al-Deyab, Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 86(2): p.994-988 .
- [123]. Yin, D.T., et al., Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid. *Bioresource technology*, 2011. 102(8): p. 5183-5192.
- [124]. Sánchez, O., R. Sierra, and C.J. Alméciga-Díaz, Delignification process of agro-industrial wastes an alternative to obtain fermentable carbohydrates for producing fuel. *Alternative fuel*, 2011. 7.
- [125]. Miron, J. and D. Ben-Ghedalia, Effect of hydrolysing and oxidizing agents on the composition and degradation of wheat straw monosaccharides. *European journal of applied microbiology and biotechnology*, 1982. 15(2): p. 83-87.
- [126]. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu, Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied microbiology and biotechnology*, : (5)82 .2009 p. 815-827.
- [127]. Zavrel, M., et al., High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose. *Bioresource technology*, 2009. 100(9): p. 2580-2587.
- [128]. Mishra, R.K., A. Sabu, and S.K. Tiwari, Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018. 22(8): p. 949-978.
- [129]. Sharma, A., et al., Commercial application of cellulose nano-composites—A review. *Biotechnology Reports*, 2019. 21: p. e0.0316
- [130]. Dufresne, A., Potential of nanocellulose as a reinforcing phase for polymers. *J-For-Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 2012. 2(6): p. 6-16.
- [131]. Lavoine, N., et al., Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(2): p. 735-764.
- [132]. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D.-J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 2002. 92(3): p. 263-274.
- [133]. Pourfadakari, S., et al., Experimental data on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using nanosized cellulose fibers obtained from rice husk. *Data in brief*, 2017. 15: p. 887-895.

- [134]. Lu, P. and Y.-L. Hsieh, Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 2012. 87(1): p. 564-573.
- [135]. Beksissa, R., et al., Investigation of the adsorption performance of acid treated lignite coal for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Environmental Challenges*, 2021. 4: p. 100091.
- [136]. Pourfadakari, S. and A.H. Mahvi, Kinetics and equilibrium studies for removal of Reactive Red 198 from aqueous solutions using zero valent iron powder. 2014.
- [137]. Soltani, R.D.C., et al., Ultrasonically induced ZnO–biosilica nanocomposite for degradation of a textile dye in aqueous phase. *Ultrasonics sonochemistry*, 2016. 28: p. 69-78.
- [138]. Pourfadakari, S., N. Yousefi, and A.H. Mahvi, Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by combined method multi-walled carbon nanotubes and zero-valent iron: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Chinese journal of chemical engineering*, 2016. 24(10): p. 1448-1455.
- [139]. Rezaee, A., H. Godini, and S. Jorfi, NITRATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING MGCL 2 IMPREGNATED ACTIVATED CARBON. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2010. 9(3).
- [140]. Jorfi, S., et al., Sono-assisted adsorption of a textile dye on milk vetch-derived charcoal supported by silica nanopowder. *Journal of environmental management*, 2017. 187: p. 111-121.
- [141]. Jaafarzadeh, N., H. Amiri, and M. Ahmadi, Factorial experimental design application in modification of volcanic ash as a natural adsorbent with Fenton process for arsenic removal. *Environmental technology*, 2012. :(2)33p. 159-165.
- [142]. Ahmadi, M., et al., Adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto lewattit Fo36 nano resin: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2011. 10(10).
- [143]. Baraee, I., et al., Performance of biofilters in GAC-sand and anthracite-sand dual-media filters in a water treatment plant in Abadan, Iran. *Desalination and Water Treatment*, 2016. 57(42): p. 19655-19664.
- [144]. BAGHAPOUR, M.A., A.H. Mahvi, and S. Pourfadakari, Thermodynamic analysis of reactive red 198 removal from synthetic wastewater by using multiwall carbon nanotubes. 2013.
- [145]. Rosa, S.M., et al., Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, 2012. 87(2): p. 1131-1138.

- [146]. Racho, P. and W. Waiwong, Modified textile waste for heavy metals removal. *Energy Reports*, 2020. 6: p. 927-932.
- [147]. Khalil, U., et al., Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr (VI) elimination from wastewater. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020. 24(11): p. 799-810.
- [148]. Yasmineen, S., et al., Chromium (VI) ions removal from tannery effluent using chitosan-microcrystalline cellulose composite as adsorbent. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 201 :6p. 1-14.
- [149]. Song, W., et al., Imidazolium functionalized cellulose filter paper derived from waste newspaper and its application in removal of chromium (VI). *Reactive and Functional Polymers*, 2020. 157: p. 104776.
- [150]. Basu, H., et al., Humic acid coated cellulose derived from rice husk: A novel biosorbent for the removal of Ni and Cr. *Journal of Water Process Engineering*, 2019. 32: p. 100892.

الملحق



Contents lists available at ScienceDirect

Data in Brief

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dib



Data Article

Experimental data on adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using nanosized cellulose fibers obtained from rice husk



Sudابه Pourfadakari^a, Sahand Jorfi^{a,b,*}, Mehdi Ahmadi^{a,b}, Afshin Takdastan^{a,b}

^a Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

^b Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 August 2017

Received in revised form

14 October 2017

Accepted 18 October 2017

Available online 31 October 2017

Keywords:

Rice husk

Nano-sized cellulose

Cr(VI)

Adsorption

Water pollution

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the efficiency of nano-sized cellulose obtained from rice husk for Cr(VI) adsorption. The effect of operational parameters including initial pH (3–10), contact time (0–120 min), adsorbent dosage (0.2–1.5 g/L), and initial Cr(VI) concentration (5–50 mg/L) were investigated according to one factor at time method. The results showed, in pH=6, contact time=100 min, adsorbent dose=1.5 g/L and 30 mg/L initial chromium concentration, the adsorption efficiency reached to 92.99%. Also Langmuir isotherm with ($R^2=0.998$ at 303 °K) and pseudo-first-order kinetic model ($R^2=0.993$) were the best models for describing the Cr(VI) adsorption reactions. The negative values of ΔG° and positive value of ΔH° showed that, the Cr(VI) adsorption on NCFs was endothermic and spontaneously process. Therefore, it can be concluded that the application this method is recommended for removing Cr(VI) from aqueous solutions.

© 2017 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

* Corresponding author at: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

E-mail address: sahand369@yahoo.com (S. Jorfi).

<https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.10.043>

2352-3409/© 2017 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Specifications Table

Subject area	Water pollution
More specific sub- ject area	Water and wastewater treatment
Type of data	Table and Figure
How data was acquired	Experiments were performed according to a designed procedure and output of analytical test were processes in order to perform an analysis of adsorption process.
Data format	Processed
Experimental factors	Studied variables included pH, contact time, adsorbent dosage, and Cr(VI) concentration which were investigated for Cr(VI) adsorption
Experimental features	Adsorption of Cr(VI) in a synthetic sample was studied using synthesized nano-cellulose
Data source location	Ahvaz city, Khuzestan province, Iran
Data accessibility	Data are available in article

Value of the data

- Data are benefit for determination of the isotherm, kinetic, and thermodynamic data and also for predicting and modeling the adsorption capacity and mechanism of chromium (VI) removal by the adsorbent will applicated.
- A simple method used for preparation of nano- cellulose fibers from rice husk.
- The dataset will be useful for Cr(VI) ion removal from water and wastewater.

1. Data

This data set contains 7 Tables and 7 Figure. Figs. 1–5 shows the effect of different parameters on the removal of chromium with nano- cellulose fibers. Also, Tables 1 and 2 shows isotherm and kinetic equations and the coefficient of correlation this equations is presented in Table 3 and 4. Figs. 6 and 7 shows adsorption isotherm and kinetic curve and regressions of vant Hoff plot for thermodynamic parameters.

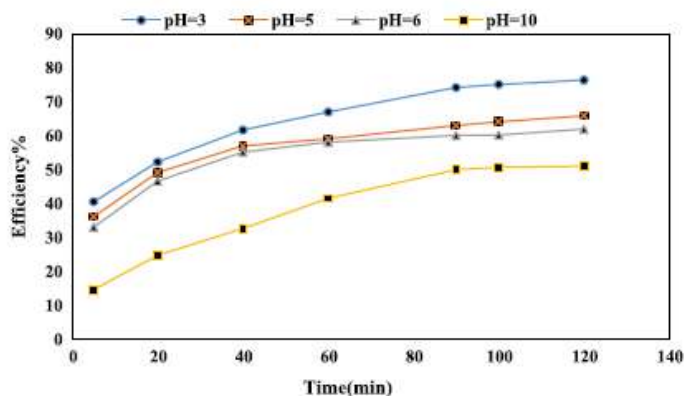


Fig. 1. Effect of pH on Cr(VI) removal efficiency (NCFs dosage: 0.5 g/L, and Cr(VI) concentration: 30 mg/L).

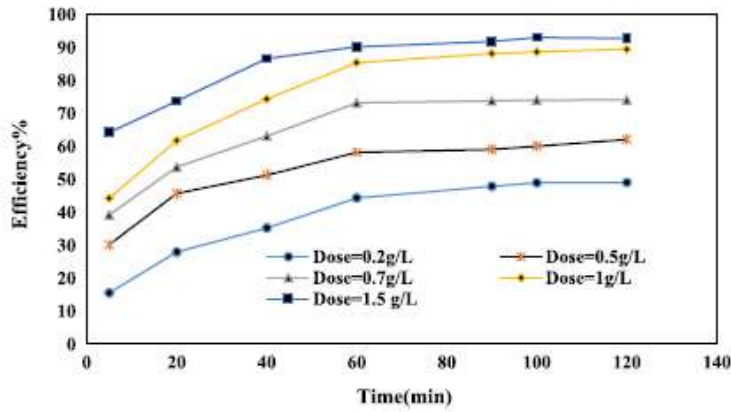


Fig. 2. Effect of NCFs dosage on Cr(VI) ion removal at (pH: 6, Cr(VI) concentration: 30 mg/L).

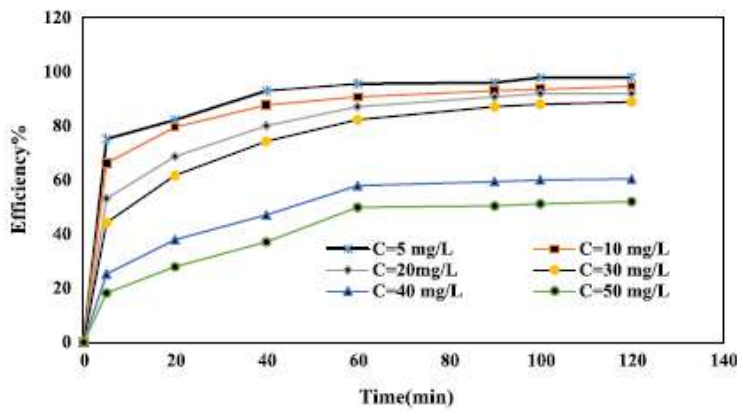


Fig. 3. Effect of the initial Cr(VI) concentration on Cr(VI) ion removal (pH: 6, NCFs dosage: 1 g/L).

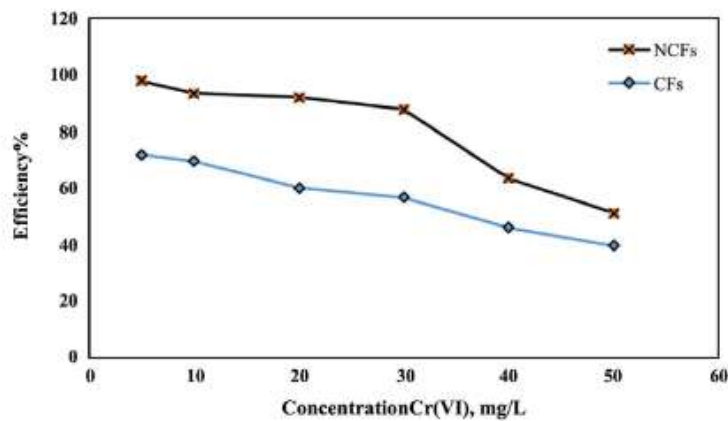


Fig. 4. Compare the effect of cellulose fibers (CFs) and NCFs on Cr(VI) ion removal (pH: 6, adsorbent dosage: 1 g/L, at contact time 100 min).

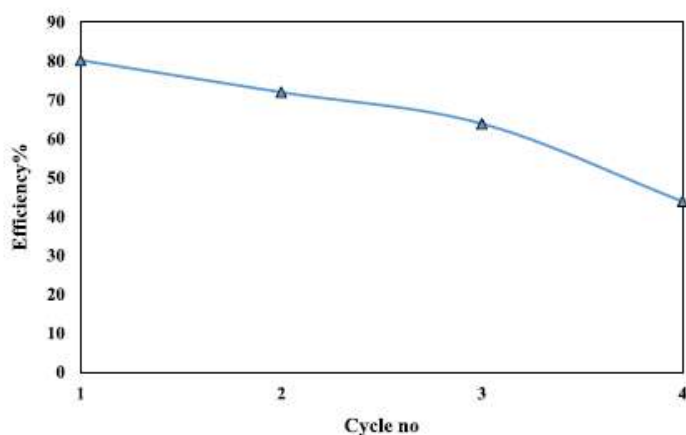


Fig. 5. Desorption of nano cellulose fibers using solution 0.5 M of HNO_3 for Cr(VI) ion removal (30 mg/L).

Table 1
Characteristics of the isotherms.

Type of isotherm	Equation	Linear form	
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	(4)
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e$	(5)
Temkin	$q_e = B \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$	(6)
D-R		$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$	(7)

Table 2
Kinetic equations and linear forms used in this study.

Kinetics of	equation	linear form	
Pseudo-first-order	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	(8)
Pseudo-second-order	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_e} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	(9)

Table 3
The results of calculations of the adsorption isotherm.

Langmuir		Freundlich		Dubinin RadushTkevich (D-R)				Temkin				
$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K (\text{L/mg})$	R^2	n	$k_f (\text{mg/g})$	R^2	β	E	Q_m	R^2	bt	K_T	R^2
3.76	0.042	0.998	3.16	1.71	0.87	$4 \cdot 10^{-8}$	3.2	3.035	0.80	1786	7.71	0.857

Table 4
The results of studying the kinetics.

Type of kinetic model	Parameter	Value
		0.042
	q_e cal	275.42
	R^2	0.993
Pseudo-second-order	k_2	0.0002
	q_e cal	500
	R^2	0.931

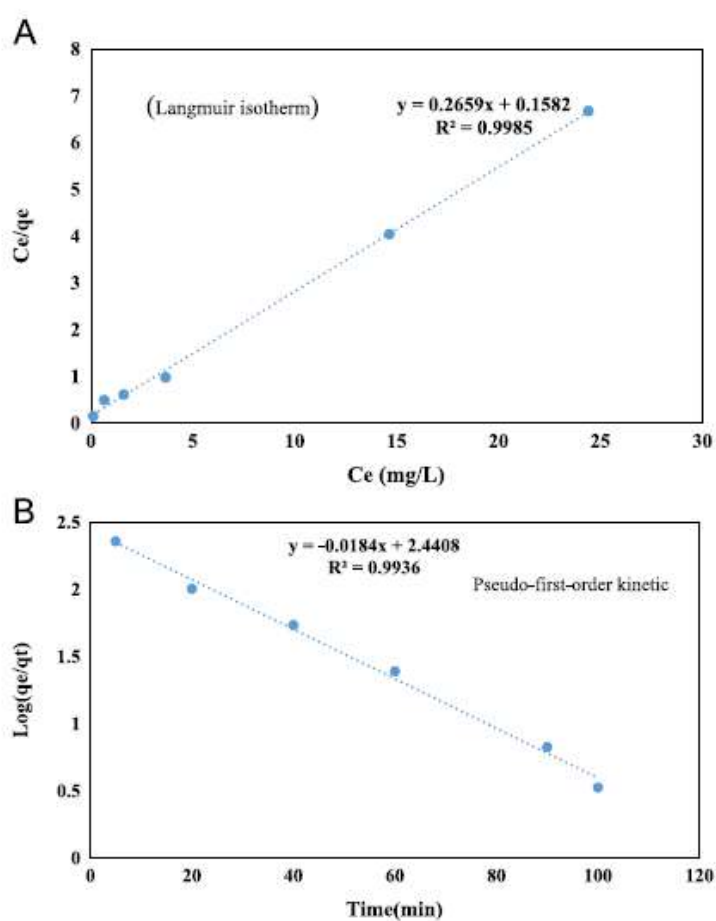


Fig. 6. Modeling A) Langmuir Isotherm and B) Pseudo first-order Kinetic Model for Cr(VI) adsorption using NCFs at (pH: 6, NCFs dosage: 1 g/L, Cr(VI) (Concentration: 5–50 mg/L).

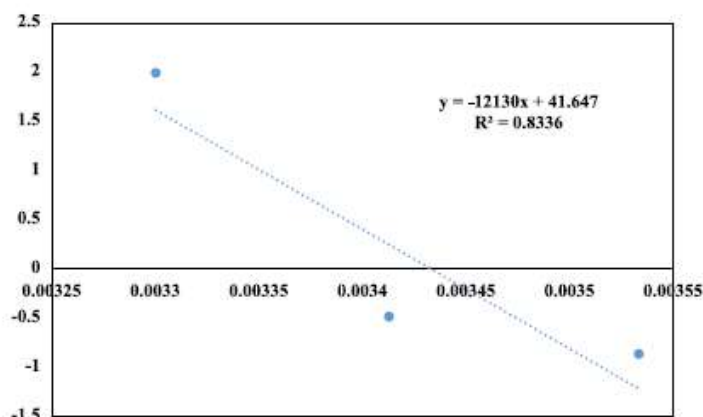


Fig. 7. Thermodynamic profile for Cr(VI) adsorption onto NCFs. Temperature range = 283–303 °K, Cr(VI) concentration = 30 mg/L, pH = 6.0, contact time = 100 min, and adsorbent dosage = 1 g/L.

2. Experimental

2.1. Materials

Rice husk used in this study was prepared from Northern of Iran. Sodium chlorite (NaClO_2), acetic acid glacial (CH_3COOH), potassium hydroxide (KOH), sulfuric acid (H_2SO_4) and the other chemicals used in this study were prepared from Merck Germany and used without additional treatment.

2.2. Experimental procedure

The adsorption experiments were carried out in laboratory scale on synthetic wastewater, inside Erlenmeyer flasks with volume of 200 mL. Besides, HCl and NaOH 1 N were used in order to adjust the pH level at the beginning of each experiment. Mixing was performed using a shaker incubator with 150 rpm at the temperature range of (283–303 °K). Effect of operational parameters including as pH (3–10), reaction time (0–120 min), initial Cr(VI) concentration (5–50 mg/L) and adsorbent dosage (0.2–1 g/L) were assessed. To determine the residual concentration of Cr(VI), samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 min. Thereafter the supernatant was used for analysis residual Cr(VI) concentration by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) (Model AAS vario6 Jena, Germany). The Cr(VI) concentration was determined according to standard methods for examination of water and wastewater [1].

In addition, the adsorption capacity (mg/g) and adsorption efficiency (%) were obtained using Eqs. (1) and (2) [2]:

$$q_e = (C_0 - C_t) \times V / M \quad (1)$$

$$\text{Re}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

Where q_e , is the amount of Cr(VI) adsorbed (mg/g), C_0 and C_t are initial and final Cr(VI) concentrations, V is the volume (L), and M , is the adsorbent dosage (g).

2.3. Preparation of nano-sized cellulose fibers (NCFs)

NCFs were prepared according to the technique given by Lu et al. [3], with some modifications. Briefly, at the first, to remove dirt and soluble substances, rice husk were washed with distilled water four times, and dried overnight in oven at temperature of 313 °K. Then rice husk crushed to smaller pieces of (5–10 mm) through a grinder and passed of 60-mesh screen. Afterwards, 30 g of product was soaked in proportion 2:1(v/v) toluene/ethanol (450 mL) mixture for 20 h to remove impurities such as oil and wax, then dried in at 328 °K for 24 h. the dewaxed fibers were immersed in sodium

Table 5
Thermodynamic parameters at different temperatures.

T(°K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)
283	-0.198	0.346	100.84
293	-0.202		
303	-0.205		

Table 6
Adsorption of Cr(VI) by different lignocellulose wastes.

Adsorbent material	Optimum Conditions	Q_{max} (mg/g)	Removal (%)	References
Rice Husk Carbon	Time=240 min, pH=2	38.1 mg/g	93–94	[14]
Bagasse fly ash	Time=40 min, pH=5	1.8	96–98	[15]
Hazelnut shell	pH < 3	17.7	97.8	[16]
Oat biomass	Time=120 min, pH=2	10.92	32	[17]
Raw rice bran	Time=60 min, pH=4	–	40–50	[18]
Coconut shell fibers	Time=180 min, pH=6	–	> 85	[19]
Tea factory waste	Time=60 min, pH=2	54.65	37–99	[20]
tamarind seeds	pH=2–3 Time=60 min	29.7	98	[21]
maize bran	pH=2 Time=180 min	312.59	> 80	[22]

Table 7
Notation used in the kinetic models and the adsorption isotherms.

Nomenclature	
K_L	Langmuir isotherm constants (L/mg)
K_f	Freundlich isotherm constants (L/g)
n	Adsorption intensity
q_t	Adsorbed metal concentration at time t (mg/g)
C_e	Equilibrium concentration in solution (mg/L)
q_e	Equilibrium adsorbent concentration on adsorbent (mg/g)
$q_{e,cal}$	Calculated values of q_e (mg/g)
Q_m	Maximum monolayer capacity (mg/g)
R^2	Correlation coefficients
K_1	Pseudo first-order rate constant (1/min)
K_2	Pseudo second-order rate constant (g/mg min)
K_{dif}	Intraparticle diffusion rate constant (mg/g min ^{0.5})
β	Activity coefficient constant(mol ² /J ²)
ϵ	Polanyi potential

chlorite solution (pH= 4) for 1 h at 323 °K to remove lignin and then washed with distilled water. Hemicellulose and pectin were treated with 600 mL solution of 5% KOH for 24 h and dried at temperature 363 °K for 2 h and then washed with distilled water. Cellulose isolated was hydrolyzed using acid hydrolyzed (40 ml DI water + 20 ml HCl 12.1 N and 40 ml H₂SO₄ 36 N) for 3 h at 343 °K for to obtain soft wood pulp and then washed with distilled water. Finally these fibers were sonicated (Hielscher; UP 400S, Germany), operating at a fixed frequency of 50 KHZ at 353 °K for 3 h, dried and subjected for microscopic analysis (Tables 5–7).

2.4. Desorption study

In order to predict reusability of NCFs, four adsorption–desorption cycles were considered. The adsorption was performed using an initial Cr(VI) concentration of 30 mg/L. At the first, metal loaded NCFs obtained from experimental was poured into the Laboratory jar that was contain 50 ml of HNO₃

0.5 M and rocked for 20–100 min. Then, the sample was centrifuged and using Whatman 42 filter paper to remove any excess of Cr(VI) in the surface of the NCFs was filtered, and regenerated adsorbent for removal Cr(VI) was used [4]. Desorption ratio (DR %) was calculated through Eq. (3), [5].

$$DR\% = C_{des}/C_{ad} \times 100 \quad (3)$$

where: C_{des} (mg/L) is the amount of desorbed metal ion, and C_{ad} is amount of adsorbed metal ion in solution.

2.5. Adsorption isotherms

In the current study, the experimental data of adsorption equilibrium were investigated using Langmuir, Ferundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models. The study of isotherm models were carried out in pH of 6, adsorbent dosage 1 g/L, agitation speed 150 rpm and contact time of 100 min. Equations as well as the linear forms these isotherms are shown in Table 1 [6–8].

2.6. Adsorption kinetics

In the current study pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models to determine the adsorption mechanism were investigated. The equations of these Kinetics are shown in Table 2 [9–12].

2.7. Thermodynamic study

The thermodynamic study was carried out to determine the effect of temperature on the Cr(VI) adsorption. The thermodynamic parameters related to the adsorption process, such as the Gibbs free energy (ΔG° , KJ/mol), entropy (ΔS° , J/molK), and enthalpy (ΔH° , KJ/mol) changes were determined by using Vant Hoff according to Eqs. (10–12) [13]:

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln(KL) \quad (10)$$

$$\ln(KL) = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

where K_L is the thermodynamic equilibrium constant (1/mol), R is the gas constant (8.314 J/mol k), T was the temperature (°K), and ΔS° , ΔH° were determined from the slope of linear regression between $\ln K$ and $1/T$ according to Eqs. (10) and (11).

Acknowledgements

This research Project has been financially supported by Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences (Grant no. ETRC 9506).

Transparency document. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2017.10.043>.

References

- [1] APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th, APHA, Washington DC, 1999.
- [2] S. Pourfadakari, A.H. Mahvi, Kinetics and equilibrium studies for removal of Reactive Red 198 from aqueous solutions using zero valent iron powder, Health Scope 3 (2) (2014) 1–8.
- [3] P. Lu, Y. Lo Hsieh, Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw, Carb Poly 87 (2012) 564–573.

- [4] A. Kardam, K.R. Raj, S. Srivastava, M.M. Srivastava, Novel nano cellulose fibers for remediation of heavy metals from synthetic water, metals from synthetic water, *Int. J. Nano Dimens.* 3 (2) (2012) 155–162.
- [5] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, G. Shams Khorramabadi, A.R. Khataee, S. Jorfi, Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 973–980.
- [6] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, S. Jorfi, H. Ramezani, S. Pourfadakari, Ultrasonically induced ZnO–biosilica nanocomposite for degradation of a textile dye in aqueous phase, *UltraSonochem* 28 (2016) 69–78.
- [7] A. Rezaee, H. Godini, S. Jorfi, Nitrate removal from aqueous solution using $MgCl_2$ impregnated activated carbon, *J. Environ. Eng. Manag. (EEMJ)* 9 (3) (2010) 449–452.
- [8] S. Pourfadakari, N. Yousefi, A.H. Mahvi, Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by combined method multi-walled carbon nanotubes and zero-valent iron: equilibrium, kinetics, and thermodynamic, *J. Chin. Chem. Eng.* 24 (2016) 1448–1455.
- [9] S. Jorfi, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, M. Ahmadi, M. Safari, Sono-assisted adsorption of a textile dye on milk vetch-derived charcoal supported by silica nanopowder, *J. Environ. Manag.* 187 (2017) 111–121.
- [10] N. Jaafarzadeh, H. Amiri, M. Ahmadi, Factorial experimental design application in modification of volcanic ash as a natural adsorbent with Fenton process for arsenic removal, *J. Environ. Technol.* 33 (2012) 159–165.
- [11] M. Ahmadi, P. Teymouri, A. Setodeh, M. Mortazavi, A. Asgari, Adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Lewatit F036 nano resin: equilibrium and kinetic studies, *Environ. J. Eng. Manag.* 10 (2011) 1579–1587.
- [12] I. Baraee, M. Borghaei, A. Takdastan, A. Hasani, A. Javid, Performance of biofilters in GAC-sand and anthracite-sand dual-media filters in a water treatment plant in Abadan, Iran, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 19655–19664.
- [13] M.A. Baghapour, A.H. Mahvi, S. Pourfadakari, Thermodynamic analysis of reactive red 198 removal from synthetic wastewater by using multiwall carbon nanotubes, *Health Scope* 2 (3) (2013) 149–155.
- [14] S.R. Singh, A.P. Singh, Treatment of water containing chromium (VI) using rice husk carbon as a new low cost adsorbent, *Int. J. Environ. Res* 6 (4) (2012) 917–924.
- [15] V.K. Gupta, I. Ali, Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 321–328.
- [16] G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by Hazelnut shell, *Water Res.* 34 (11) (2000) 2955–2962.
- [17] J.L. Gardea-Torresdey, K.J. Tiemann, V. Armendariz, L. Bess-Oberto, R.R. Chianelli, J. Rios, J.G. Parsons, G. Gamez, characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avenamonida (Oat) biomass, *J. Hazard Mater. B* 80 (2000) 175–188.
- [18] E.A. Oliveira, S.F. Montanher, A.D. Andrade, J.A. Nobrega, M.C. Rollemberg, Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochem.* 40 (2005) 3485–3490.
- [19] S. Babel, T. Agustiono Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconutshell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere* 54 (2004) 951–967.
- [20] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: thermodynamic and kinetic studies, *Sep. Pur Technol.* 54 (2007) 291–298.
- [21] S. Gupta, B.V. Babu, Utilization of waste product (Tamarind Seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, and regeneration studies, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 3013–3022.
- [22] S.H. Hasan, K.K. Singh, O. Prakash, M. Talat, Y.S. Ho, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran' author links open overlay panel, *J. Hazard Mater.* 152 (1) (2008) 356–365.

الملخص:

كان الهدف من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة ألياف السليلوز النانوية (NCFs) التي تم الحصول عليها من قشر الأرز لامتنزاز الكروم السداسي (Cr(VI))، تم إجراء تجارب الامتنزاز في إطار عملية الدفعات حيث تم دراسة تأثير الشروط التجريبية: جرعة المادة المازة، تركيز الكروم الأولي، و الاس الهيدروجيني. وفق طريقة عامل واحد بدلالة الزمن. وصلت نسبة الامتنزاز الى 92.99% كما أن نتائج الامتنزاز كانت توافق ايزوتارم Langmuir. و الدراسة الحركية توافق نموذج الرتبة الوهمية الأولى. و أظهرت القيم السالبة ل ΔG° و القيمة الموجبة ل ΔH° أن امتزاز Cr(VI) على (NCFs) كان ماصا للحرارة و تلقائي.

الكلمات المفتاحية: الامتنزاز، ألياف السليلوز النانوية، الكروم السداسي.

Summary:

The aim of this study was to evaluate the efficiency of cellulose nanofibers (NCF) obtained from rice husks for the adsorption of hexachrome Cr (VI).

The adsorption experiments were carried out in the context of the batch process, based on the following experimental conditions: the adsorbent dose, the initial chromium concentration and the pH, according to the one-factor method in terms of time.

The adsorption rate reached 92.99%, and the adsorption results were in agreement with the Langmuir isotarm, and the kinetic study was in agreement with the first false order model. The negative values of ΔG° and the positive values of ΔH° showed that the adsorption of Cr (VI) on (NCFs) was endothermic and automatic.

Key words: adsorption, cellulose nanofibers, hexachrome